



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 197 17 560 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
H 01 F 1/06
G 11 B 5/706

②1 Aktenzeichen: 197 17 560.0
②2 Anmeldetag: 25. 4. 97
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 197 17 560 A 1

③0 Unionspriorität:
8-130918 26.04.96 JP
⑦1 Anmelder:
Toda Kogyo Corp., Hiroshima, JP
⑦4 Vertreter:
HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München

⑦2 Erfinder:
Kurokawa, Haruki, Hiroshima, JP; Mori, Kohji,
Onoda, Yamaguchi, JP

⑤4 Nadelförmige Goethitpartikel, nadelförmige Hämatitpartikel und nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft nadelförmige Goethitpartikel und nadelförmige Hämatitpartikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung, die keine Dendriten enthalten und eine geeignete Partikelform und ein großes Seitenverhältnis (Durchmesser der Hauptachse/Durchmesser der Nebenachse) haben, sowie nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel, die aus den nadelförmigen Goethitpartikeln oder Hämatitpartikeln als Ausgangsmaterial erhalten werden und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung haben. Solche nadelförmigen Goethitpartikel enthalten: einen Goethitkristallkeim, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, und eine Goethitoberflächenschicht, enthaltend 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, und sie haben einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm.

DE 197 17 560 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereicht n Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 044/996

77/23

Beschreibung

Di vorliegende Erfindung betrifft nadelförmige ("spindleshaped") Goethitpartikel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, nadelförmige Hämatitpartikel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung und nadelförmige magnetisch Eisenlegierungspartikel und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung nadelförmige Goethitpartikel und nadelförmige Hämatitpartikel, die eine enge Partikelgrößenverteilung haben, keine Dendriten einschließen und eine geeignete Partikelform und ein großes Seitenverhältnis (Hauptachse/Nebenachse) haben, sowie nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel, die aus den nadelförmigen Goethitpartikeln oder nadelförmigen Hämatitpartikeln als Vorläufer erhalten werden und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung haben, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei miniaturisierten und leichten video- oder audiomagnetischen Aufnahme- und Abspielapparaten zur Langzeitaufzeichnung werden in letzter Zeit deutliche Fortschritte erzielt. Insbesondere haben sich Videorekorder (video tape recorders-VTR) rasch und weit verbreitet und immer kleinere und leichtere VTR für Langzeitaufzeichnungen wurden rasch entwickelt. Im Hinblick auf diese Entwicklung war es unumgänglich, daß magnetische Aufzeichnungsmedien, wie z. B. Magnetbänder, mit einer höheren Leistung und einer höheren Aufzeichnungsdichte zur Verfügung gestellt werden.

Mit anderen Worten müssen magnetische Aufzeichnungsmedien eine höhere Bildqualität und höhere Outputcharakteristiken haben, um insbesondere das Frequenzverhalten zu verbessern. Zu diesem Zweck muß man die Restflußdichte (B_r), die Koerzitivkraft, die Dispersibilität, die Packungseigenschaften und die Oberflächenglattheit der magnetischen Medien verbessern, um das S/N-Verhältnis der magnetischen Medien zu erhöhen.

Diese Eigenschaften von magnetischen Aufzeichnungsmedien hängen stark von den magnetischen Partikeln ab, die in den magnetischen Aufzeichnungsmedien verwendet werden. In den vergangenen Jahren haben magnetische Eisenlegierungspartikel aufgrund ihrer Koerzitivkraft und Sättigungsmagnetisierung, die höher ist, als die herkömmlicher magnetischer Eisenoxidpartikel Aufmerksamkeit erregt und wurden als magnetische Medien, wie beispielsweise digitale Audiotape (DAT), 8 mm-Videobänder, Hi-8-Bänder und Videofloppies, praktisch verwendet. Auch die Eigenschaften solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel bedürfen jedoch sehr einer Verbesserung ihrer Eigenschaften.

Die Beziehung zwischen verschiedenen Eigenschaften von magnetischen Aufzeichnungsmedien und den dafür verwendeten magnetischen Partikeln wird im folgenden erläutert.

Um eine hohe Bildqualität zu erhalten, müssen magnetische Aufzeichnungsmedien für VTR (1) das Video-S/N-Verhältnis verbessern, (2) das Chromatizität-S/N-Verhältnis verbessern und (3) das Videofrequenzverhalten verbessern, wie aus der Beschreibung in NIKKEI ELECTRONICS, 3. Mai, Seiten 82 bis 105 (1976) hervorgeht.

Um das Video-S/N-Verhältnis und das Chromatizitäts-S/N-Verhältnis zu verbessern, ist es wichtig, die Dispersibilität der magnetischen Partikel in einem Träger, die Orientierungseigenschaften und Packungseigenschaften der magnetischen Partikel in einem Überzugsfilm und die Oberflächenglattheit der magnetischen Aufzeichnungsmedien zu verbessern. Solche magnetischen Partikel müssen eine enge Partikelgrößenverteilung haben, dürfen keine Dendriten enthalten und sollten darüber hinaus eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis aufweisen.

Um das Videofrequenzverhalten zu verbessern, müssen die magnetischen Aufzeichnungsmedien hohe Koerzitivkräfte (H_c) und Restflußdichten (B_r) aufweisen. Um die Koerzitivkraft (H_c) des magnetischen Mediums zu erhöhen, müssen die magnetischen Partikel eine Koerzitivkraft haben, die so hoch wie möglich sein sollte. Da die Koerzitivkraft magnetischer Partikel im allgemeinen von der Formanisotropie abhängt, tendiert die Koerzitivkraft dazu, mit höherem Seitenverhältnis der magnetischen Partikel anzusteigen.

Zur Erhöhung der Outputcharakteristiken erläutert die JP-OS 63-26821 (1988): "Fig. 1 zeigt die Beziehung zwischen der S.F.D. und der Aufzeichnungs- und Wiedergabeleistung der magnetischen Diskette. ... Die Beziehung zwischen der S.F.D. und den Aufzeichnungs- und Wiedergabeeigenschaften ist linear, wie aus Fig. 1 ersichtlich wird, was beweist, daß die Verwendung von ferromagnetischen Partikeln mit einem kleinen S.F.D.-Wert die Aufzeichnungs- und Wiedergabeleistung erhöht. Das heißt, um die Aufzeichnungs- und Wiedergabeleistung zu erhöhen, sollte die S.F.D. so klein als möglich sein. Um eine höhere Leistung als gewöhnlich zu erzielen, darf die S.F.D. nicht größer als 0,6 sein." Wie aus den obigen Sätzen hervorgeht, sollte die S.F.D. ("Switching Field Distribution"-Wechselfeldverteilung), d. h. die Koerzitivkraftverteilung, so gering wie möglich sein. Zu diesem Zweck müssen die magnetischen Partikel eine so enge Partikelgrößenverteilung wie möglich haben und dürfen keine Dendriten enthalten.

Wie oben beschrieben, besteht nun eine sehr starke Nachfrage nach magnetischen Eisenlegierungspartikeln mit einer engen Partikelgrößenverteilung, die keine Dendriten enthalten, eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis haben und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung haben.

Magnetische Eisenlegierungspartikel werden gewöhnlich dadurch erhalten, daß man Goethitpartikel oder Hämatitpartikel, die durch Dehydratisieren der Goethitpartikel erhalten werden, als Vorläuferpartikel, falls erforderlich, zunächst in einer nicht-reduzierenden Atmosphäre wärmebehandelt und dann in einer reduzierenden Atmosphäre wärmebehandelt, wobei die Goethit- und Hämatitpartikel auch andere Metalle außer Eisen enthalten. Infolgedessen behalten die magnetischen Eisenlegierungspartikel in etwa die Form der Goethitvorläuferpartikel, und es ist bekannt, daß je größer das Seitenverhältnis der Goethitpartikel ist, desto größer das Seitenverhältnis der magnetischen Eisenlegierungspartikel wird. Daher ist es erforderlich, Goethitpartikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung und ohne Dendriten zu verwenden, die eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis haben, um magnetische Eisenlegierungspartikel herzustellen, die die verschiedenen erwähnten Eigenschaften haben. Die magnetischen Eisenlegierungspartikel sollten auch ihr Partikel-

form und enge Partikelgrößenverteilung in dem Wärmebehandlungsprozeß behalten und konservieren.

Verschiedene Verfahren sind herkömmlich als Verfahren zur Herstellung von Goethitpartikeln als Vorläufer von magnetischen Eisenlegierungspartikeln bekannt. Insbesondere sind die folgenden Methoden als Verfahren der Vorab-Zugabe einer Metallverbindung bekannt, z. B. von Co-Verbindungen, die den Effekt einer Verbesserung der magnetischen Eigenschaften der Eisenlegierungspartikel haben, und von Al-Verbindungen, die einen starken sinterverhindernden Effekt der magnetischen Eisenlegierungspartikel und exzellente Formerhaltungseigenschaften aufweisen.

Beispielsweise gibt es ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln, das die Oxidation einer Suspension mit kolloidalem Eisenhydroxid, das durch Zugabe von nicht mehr als einem Äquivalent einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu einer Eisensalzlösung in Gegenwart einer Kobaltverbindung, Einleiten eines sauerstoffhaltigen Gases in die Suspension bei 50°C und eine Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitpartikel umfaßt (JP-OS 6711310 (1995))

- ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln, das das Einleiten eines sauerstoffhaltigen Gases in eine Suspension, die
- FeCO_3 enthält und durch Umsetzung einer Eisensalzlösung mit einer sauren Al-Salzverbindung und Zugabe einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung mit einer basischen Al-Salzverbindung hergestellt wird, umfaßt (JP-OS 6-228614 (1994));
- ein Verfahren zur Erzielung eines Wachstums von Goethitkristallkeimen, das die Hydrolyse einer neutralisierten Lösung eines Eisensalzes und einer Co-Verbindung mit einer wäßrigen Hydroxidlösung und Hydrolyse der neutralisierten Lösung in einer wäßrigen Eisensalzlösung, die eine Al-Verbindung enthält, mit einer wäßrigen Hydroxidlösung umfaßt (japanische Patentveröffentlichung 58-176902 (1983)); und
- ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln, umfassend in einer nichtoxidierenden Atmosphäre die Alterung einer Suspension, die einen eisenhaltigen Niederschlag enthält, der durch Neutralisation einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung mit einer Eisensalzlösung erhalten wird, und Einleiten eines sauerstoffhaltigen Gases in die Suspension, um so die Suspension zu oxidieren, wobei eine Co-Verbindung vorab zu einer Lösung, die ausgewählt wird aus der Eisensalzlösung, der Suspension, die einen eisenhaltigen Niederschlag enthält, und der gealterten Suspension, die einen eisenhaltigen Niederschlag enthält, vor der Oxidation, sowie einer wäßrigen Lösung einer Verbindung wenigstens eines Metalls aus der Gruppe aus Al, Si, Ca, Mg, Ba, Sr und Seltenerdelementen, wie Nd, zur Eisensalzlösung im Verlauf der Oxidation in dem Stadium zugegeben wird, bei dem der Fe^{2+} -Gehalt in der Eisensalzlösung 50 bis 90% beträgt, und zwar unter den gleichen Bedingungen wie bei der Oxidation, so daß der Gehalt dieser Verbindung 0,1 bis 5,0 mol-% (berechnet als die zugegebenen Elemente) bezüglich des Fe^{2+} der Eisensalzlösung beträgt (JP-OS 7-126704 (1995)).

Jede der obigen JP-OSen beschreibt auch die magnetischen Eisenlegierungspartikel, die aus den jeweiligen Goethitpartikeln als Vorläufer erhalten werden.

Als Hämatitpartikel, in denen das Verhältnis der Röntgenkristallitgröße spezifiziert ist, sind bereits nadelförmige feine Hämatitpartikel bekannt (JP-OS 7-206446 (1995)), in denen das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgröße D_{104} senkrecht zur Ebene (104) und die Röntgenkristallitgröße D_{110} senkrecht zur Ebene (110) im Bereich von 1 bis 2 liegt und die spezifische Oberfläche 40 bis 50 m^2/g beträgt.

Nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel mit enger Partikelgrößenverteilung, die keine Dendriten enthalten, eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis aufweisen sowie eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung zeigen, werden nun stark nachgefragt. Die aus den in den oben beschriebenen JP-OSen erhaltenen Goethitpartikel genügen jedoch diesen Anforderungen noch nicht hinreichend.

Nach dem Verfahren der JP-OS 7-11310 (1995) werden nadelförmige Goethitpartikel mit einem Seitenverhältnis von nicht weniger als 10, die Co enthalten, hergestellt. Jedoch sind in den Goethitpartikeln auch dendritische Partikel enthalten und man kann nicht von einer engen Partikelgrößenverteilung sprechen.

Nach dem Verfahren gemäß der JP-OS 6-228614 (1994) ist es möglich, Goethitpartikel herzustellen, die keine Dendriten enthalten und eine enge Partikelgrößenverteilung aufweisen, indem man ein geeignetes Verfahren der Zugabe von Al einsetzt. Das Seitenverhältnis kann jedoch noch nicht als ausreichend bezeichnet werden.

Nach dem Verfahren gemäß JP-OS 7-126704 (1995) wird Al im Verlauf der Oxidation zugegeben. Co-Ionen bleiben jedoch im Verlauf der Oxidation immer noch in Lösung. Die Erfinder entdeckten, daß, wenn Al zu der Lösung in Gegenwart von Co-Ionen zugegeben wird und die verbleibenden Eisenionen zur Züchtung von Goethitpartikeln oxidiert werden, die Partikel in Richtung der Nebenachse deutlich anwachsen, so daß das Seitenverhältnis verringert wird. Daher ist es unmöglich, Goethitpartikel mit einem hohen Seitenverhältnis, insbesondere einem Seitenverhältnis von nicht weniger als 13, herzustellen.

Nach dem Verfahren gemäß JP-OS 58-176902 (1983) besteht ein Unterschied zur Reaktion gemäß der vorliegenden Erfindung darin, daß der Reaktionsmechanismus nicht Oxidation sondern Hydrolyse ist und daß eine Hydrothermalreaktion bei einer hohen Temperatur von mehr als 100°C als Sekundärreaktion durchgeführt wird.

Außerdem kann man nicht sagen, daß die magnetischen Eisenlegierungspartikel, die aus den Goethitpartikeln erhalten werden, die nach den jeweils oben beschriebenen Methoden hergestellt werden, eine enge Partikelgrößenverteilung haben, kein Dendriten enthalten und ein großes Seitenverhältnis aufweisen.

In den nadelförmigen Hämatitpartikeln, die in JP-OS 7-206446 (1995) beschrieben sind, liegt das Röntgenkristallitgrößenverhältnis (D_{104}/D_{110}) im Bereich von 1 bis 2, was vom Bereich, der in der vorliegenden Erfindung spezifiziert ist, verschieden ist. Da D_{110} kleiner als D_{104} ist, ist die Kristallinität von der der magnetischen

Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung völlig verschieden. Außerdem werden die nadelförmigen Hämatitpartikel durch eine Hydrothermalreaktion (Autoklav) erhalten. Obwohl Hämatitpartikel, in denen das Röntgenkristallitgrößenverhältnis (D_{104}/D_{110}) 0,7 beträgt und die durch Erwärmen und Dehydratisierung von Goethitpartikeln erhalten werden, als Vergleichsbeispiel beschrieben sind, liegt auch deren Röntgenkristallitgrößenverhältnis (D_{104}/D_{110}) außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs.

Demgemäß besteht das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem darin, nadelförmige Goethitpartikel oder nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung zu stellen, die eine enge Partikelgrößenverteilung haben und keine Dendriten enthalten, und nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel zur Verfügung zu stellen, die aus den erwähnten nadelförmigen Goethitpartikeln oder nadelförmigen Hämatitpartikeln als Vorläufer hergestellt werden und eine hohe Koerzitivkraft und ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung aufweisen.

Als Ergebnis der Untersuchungen der Erfinder zur Lösung der oben beschriebenen Probleme wurde festgestellt, daß durch Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und durch Umsetzung (Neutralisierung) einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer zweiwertigen Eisensalzlösung erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre;

Einleiten (Einblasen) eines sauerstoffhaltigen Gases in die wäßrige Suspension, um so nadelförmige Goethitkristallkeime herzustellen, wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung, in der der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf den Gesamt-Fe-Gehalt in den nadelförmigen Goethitpartikeln beträgt, zu einer Lösung aus der Gruppe bestehend aus der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den eisenhaltigen Niederschlag enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor Beginn der Oxidationsreaktion, und der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime, zugegeben wird;

Zugabe einer wäßrigen Alkalilösungsmischung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung und einer zweiwertigen Eisensalzlösung zur wäßrigen Suspension, die die Kristallkeime enthält; und

Einleiten (Einblasen) eines sauerstoffhaltigen Gases in die wäßrige Suspension, um so Goethit auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime zu züchten, wobei im Verfahren der Züchtung des Goethits eine Aluminiumverbindung, bei der der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das gesamte Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, zu einer Lösung zugegeben wird, die aus der Gruppe aus den zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und dem eisenhaltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion und der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits ausgewählt wird,

die erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel eine enge Partikelgrößenverteilung haben, keine Dendriten enthalten und eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis haben; und es wurde außerdem festgestellt, daß durch Erwärmung (Dehydratisierung) der nadelförmigen Goethitpartikel die erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel eine enge Partikelgrößenverteilung haben, keine Dendriten enthalten, eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis haben und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung haben; und

daß die durch weitere Wärmebehandlung der nadelförmigen Goethitpartikel in einer reduzierenden Atmosphäre erhaltenen magnetischen nadelförmigen Eisenlegierungspartikel eine enge Partikelgrößenverteilung haben, keine Dendriten enthalten, eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis haben und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung aufweisen, so daß diese Eisenlegierungspartikel als magnetische Partikel für magnetische Medien mit hoher Aufzeichnungsdichte, hoher Empfindlichkeit und hoher Wiedergabeleistung geeignet sind. Die vorliegende Erfindung wurde auf Grundlage dieser Entdeckung erreicht.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln oder nadelförmigen Hämatitpartikeln mit enger Partikelgrößenverteilung und ohne Dendriten.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln mit hoher Koerzitivkraft und ausgezeichneter Koerzitivkraftverteilung, die aus den nadelförmigen Goethitpartikeln oder nadelförmigen Hämatitpartikeln als Vorläufern hergestellt werden.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden nach einem ersten Aspekt dieser Erfindung nadelförmige Goethitpartikel zur Verfügung gestellt, welche umfassen:

einen Goethitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält, worin der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt, und eine Goethitoberflächenschicht, die Aluminium und Eisen als Hauptbestandteile enthält, worin der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Nach einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Goethitpartikel zur Verfügung gestellt, welche umfassen:

inen Goethitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält und worin der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt, und eine Goethitoberflächenschicht, die Aluminium und Eisen als Hauptbestandteile enthält, in der der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; eine Außenflächenschicht, umfassend 0,5 bis 15 Atom-% eines Seltenen Elements (berechnet als Seltenerd-Element), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln; und

die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Nach einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Goethitpartikel zur Verfügung gestellt, welche umfassen:

einen Goethitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält und worin der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt, und eine Goethitoberflächenschicht, die Aluminium, ein Seltenerdelement und Eisen als Hauptbestandteile enthält, worin der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% beträgt und der Seltenerdelementgehalt 0,5 bis 10 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Nach einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel mit einem mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm und einem D_{104}/D_{110} -Verhältnis einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 zur Verfügung gestellt.

Nach einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Goethitpartikeln des ersten Aspekts ableiten und umfassen: einen Hämatitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält und in dem der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt, und eine Hämatitoberflächenschicht, die Aluminium und Eisen als Hauptbestandteile enthält und in der der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Nach einem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Goethitpartikeln gemäß dem zweiten Aspekt ableiten und umfassen:

einen Hämatitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält und worin der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt, und eine Hämatitoberflächenschicht, die Aluminium und Eisen als Hauptbestandteile enthält und in der der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt; eine Außenflächenschicht mit 0,5 bis 15 Atom-% eines Seltenerdelements (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Gemäß einem siebten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Goethitpartikeln gemäß dem dritten Aspekt ableiten und umfassen:

einen Hämatitkristallkeim, der Kobalt und Eisen als Hauptbestandteile enthält und worin der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt, und eine Hämatitoberflächenschicht, die Aluminium, ein Seltenerdelement und Eisen als Hauptbestandteile enthält und worin der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt und der Seltenerdelementgehalt 0,5 bis 10 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

Gemäß einem achten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Hämatitpartikel mit einem mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm und einem D_{104}/D_{110} -Verhältnis einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 zur Verfügung gestellt, die einen Hämatitkristallkeim, der 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, sowie eine Hämatitoberflächenschicht, die 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthalten, umfassen.

Gemäß einem neunten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung gestellt, welche umfassen:

einen Hämatitkristallkeim, der 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthält, eine Hämatitoberflächenschicht, die 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthält, und eine äußere Oberflächenschicht, die 0,5 bis 15 Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, umfaßt; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm und ein D_{104}/D_{110} -Verhältnis einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 aufweisen.

Gemäß einem zehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige Hämatitpartikel zur Verfügung gestellt, welche umfassen:

einen Hämatitkristallkeim, der 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthält, eine Hämatitoberflächenschicht, die 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, und 0,5 bis 10 Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthält; und die einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm und ein D_{104}/D_{110} -Verhältnis einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 hat.

Nach einem elften Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Hämatitpartikeln des fünften Aspekts ableiten und umfassen:

Kobalt, Aluminium und Eisen als Hauptbestandteile, wobei der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, beträgt und der

Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, beträgt; und
 die einen mittleren Hauptachsensdurchmesser von 0,05 bis 0,5 μm haben.

5 Nach einem zwölften Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Hämatitpartikeln des sechsten Aspekts ableiten und Kobalt, Aluminium, ein Seltenerdelement und Eisen als Hauptbestandteile enthalten, wobei der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, beträgt, der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, beträgt, und der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, beträgt, und die einen mittleren Hauptachsensdurchmesser von 0,05 bis 0,5 μm haben.

15 Nach einem dreizehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel zur Verfügung gestellt, die sich von den nadelförmigen Hämatitpartikeln des siebten Aspekts ableiten und Kobalt, Aluminium, ein Seltenerdelement und Eisen als Hauptbestandteile enthalten, wobei der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al) und der Seltenerdelementgehalt 0,5 bis 10 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln beträgt; und die einen mittleren Hauptachsensdurchmesser von 0,05 bis 0,5 μm haben.

20 Gemäß einem vierzehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln zur Verfügung gestellt, das die folgenden Schritte umfaßt:

Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag umfaßt und durch Umsetzung einer wäßrigen Alkalilösungsmischung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre;

25 Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer Lösung eines zweiwertigen Eisensalzes und einer wäßrigen alkalischen Mischung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zur wäßrigen Suspension, die die Kristallkeime enthält; und

30 Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension, um Goethit auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime zu züchten, um so die nadelförmigen Goethitpartikel des ersten Aspekts zu erhalten;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor dem Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

40 wobei im Prozeß der Züchtung (Wachstum) des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

45 Nach einem fünfzehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln zur Verfügung gestellt, welches die folgenden Schritte umfaßt:

Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Niederschlag mit zweiwertigem Eisen enthält und durch Umsetzung einer wäßrigen alkalischen Mischung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre;

50 Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer zweiwertigen Eisensalzlösung und einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zur wäßrigen Suspension, die die Kristallkeime enthält; und

55 Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Züchtung von Goethit auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime, so daß die nadelförmigen Goethitpartikel des dritten Aspekts erhalten werden;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, der wäßrigen Suspension, die den zweiwertigen Eisenniederschlag enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Erzeugung der Goethitkristallkeime, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

60 wobei im Prozeß der Züchtung des Goethits eine Aluminiumverbindung und eine Seltenerdelementverbindung zu den wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime enthält, oder dem eis nhaltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt und der Seltenerdelementgehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln beträgt.

Nach einem sechzehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von nadel-
förmigen Hämatitpartikeln zur Verfügung gestellt, welches die folgenden Schritte umfaßt:

Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und durch Umsetzung
einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkali-
hydroxidlösung mit einer Lösung eines zweiwertigen Eisensalzes erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmo-
sphäre;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Herstellung von
nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer zweiwertigen Eisensalzlösung und einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen
Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zur wäßrigen Suspension, die die Kristallkeime
enthält;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Züchtung von Goethit
auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime;

Zugabe einer Verbindung eines Seltenerdelements, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 10 Atom-%,
bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt, als Anti-Sintermittel zur Behand-
lung der Oberfläche der nadelförmigen Goethitpartikel; und

Dehydratisierung der nadelförmigen Goethitpartikel bei einer Temperatur von 400 bis 850°C, so daß die
nadelförmigen Hämatitpartikel gemäß dem sechsten Aspekt erhalten werden;

wobei im Verfahren der Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der Eisensalzlösung, der
wäßrigen Suspension, die den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, der wäßrigen Suspension, die den Ei-
sen(II)-haltigen Niederschlag enthält, im Verlaufe der Alterung, d. h. vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder
der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der
Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpar-
tikeln, beträgt; und

wobei im Prozeß der Züchtung des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugesetzten wäßrigen
Alkalilösungen, der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkei-
me und den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen
Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits, zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-%
(berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt.

Gemäß einem siebzehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von
nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln zur Verfügung gestellt, welches die folgenden Schritte
umfaßt:

Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und durch Umsetzung
einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkali-
hydroxidlösung mit einer Lösung eines zweiwertigen Eisensalzes erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmo-
sphäre;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Herstellung von
nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer zweiwertigen Eisensalzlösung und einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen
Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu der wäßrigen Suspension, die die Kristallkei-
me enthält;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Züchtung von Goethit
auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime;

Behandlung der erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel mit einem Anti-Sintermittel;
Erhitzen der nadelförmigen Goethitpartikel auf eine Temperatur von 400 bis 850°C; und

Wärmebehandlung der nadelförmigen Goethitpartikel in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400 bis 600°C, so
daß die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel gemäß dem elften Aspekt erhalten werden;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung der zweiwertigen Eisensalzlö-
sung, der wäßrigen Suspension, die den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, der wäßrigen Suspension, die
den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor Beginn der Oxidationsreaktion,
oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der
Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpar-
tikeln, beträgt;

und wobei im Prozeß der Züchtung des Goethits eine Aluminiumverbindung einer der zugesetzten wäßrigen
Alkalilösungen, der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkei-
me und den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen
Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-%
(berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

Gemäß einem achtzehnten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von
nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln zur Verfügung gestellt, welches die folgenden Schritte
umfaßt:

Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, der durch Umsetzung
einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkali-
hydroxidlösung mit einer Lösung eines zweiwertigen Eisensalzes erhalten wird, in einer nicht-oxidierenden Atmo-
sphäre;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Herstellung von
nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer zweiwertigen Eisensalzlösung und einer gemischten wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen

Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zur wäßrigen Suspension, die die Kristallkeime enthält;

Einleiten (Einblasen) eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension zur Züchtung von Goethit auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime;

5 Zugabe einer Verbindung eines Seltenerdelements, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 10 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln; beträgt, als Anti-Sintermittel zur Behandlung der Oberfläche der nadelförmigen Goethitpartikel; und

Dehydratisierung der nadelförmigen Goethitpartikel bei einer Temperatur von 400 bis 850°C; und

10 Hitzebehandlung der so erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel in einer reduzierenden Gasatmosphäre bei 400 bis 600°C, wodurch die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel des zwölften Aspekts erhalten werden;

wobei im Verfahren der Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, der wäßrigen Suspension, die den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, im Verlaufe der Alterung, d. h. vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

15 wobei im Prozeß der Züchtung des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugesetzten wäßrigen Alkalilösungen, der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits, zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, beträgt.

Fig. 1 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der Struktur der nadelförmigen Goethitkristallkeime gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung;

25 Fig. 2 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der Struktur der nadelförmigen Goethitpartikel, die in Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung erhalten wurden;

Fig. 3 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der Struktur von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, die in Beispiel 3 der vorliegenden Erfindung erhalten wurden;

30 Fig. 4 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der Struktur der nadelförmigen Goethitkristallkeime in Beispiel 4;

Fig. 5 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Struktur der nadelförmigen Goethitpartikel, die in Beispiel 4 erhalten wurden;

Fig. 6 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der Struktur der magnetischen Eisenlegierungspartikel, die in Beispiel 9 gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurden;

35 Fig. 7 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der nadelförmigen Goethitkristallkeime in Vergleichsbeispiel 1;

Fig. 8 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der nadelförmigen Goethitkristallkeime in Vergleichsbeispiel 2;

40 Fig. 9 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der nadelförmigen Goethitkristallkeime in Vergleichsbeispiel 3;

Fig. 10 ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme (x 30.000) der nadelförmigen Goethitkristallkeime in Vergleichsbeispiel 4; und

45 Fig. 11 zeigt die Beziehung zwischen dem Gehalt (Atom-%) einer Verbindung eines Seltenerdelements, berechnet als Seltenerdelement, bezogen auf den Gesamtgehalt an Fe-Metall, und dem D_{104}/D_{110} -Verhältnis der Röntgenkristallitgröße in den nadelförmigen Hämatitpartikeln in den Beispielen 15 und 24 bis 30 und den Vergleichsbeispielen 14 bis 18.

Die nadelförmigen Goethitpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung werden nun im einzelnen beschrieben.

50 Diese erfindungsgemäßen nadelförmigen Goethitpartikel haben einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 µm, und haben ein Seitenverhältnis (Durchmesser der Hauptachse/Durchmesser der Nebenachse) von 10 bis 15, vorzugsweise 13 bis 15.

Die nadelförmigen Goethitpartikel der vorliegenden Erfindung haben eine spezifische BET-Oberfläche von 50 bis 180 m²/g, vorzugsweise 60 bis 150 m²/g.

Die nadelförmigen erfindungsgemäßen Goethitpartikel umfassen einen Kristallkeim und eine Oberflächenschicht.

55 Der Kristallkeim umfaßt einen Goethitkeim, der durch Oxidation des gesamten zugegebenen Eisensalzes erzeugt wird. Genauer ist der Kristallkeim ein Teil, der vom Gewichtsverhältnis des im Verfahren zur Herstellung der Goethitkristallkeime zugegebenen Eisensalzes und dem in der Wachstumsreaktion zugegebenen Eisensalz abhängt. Vorzugsweise macht der Kristallkeim einen Anteil von 50 bis 80 Gew.%, stärker bevorzugt 55 bis 75 Gew.%, vom Mittelpunkt des Goethitpartikels her aus.

60 Der Co-Gehalt der Kristallkeime beträgt 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln. Falls der Co-Gehalt weniger als 0,5 Atom-% beträgt, läßt sich der Effekt einer Verbesserung der magnetischen Eigenschaften nicht erhalten. Falls der Co-Gehalt 25 Atom-% übersteigt, kann kein hohes Seitenverhältnis erzielt werden.

65 Die Oberflächenschicht umfaßt eine Goethitschicht, die auf der Partikeloberfläche des Goethitkristallkeims durch Oxidation des in der Wachstumsreaktion zugegebenen Eisen(II)salzes gezüchtet wird. Genauer ist die Oberflächenschicht ein Teil von 20 bis 50 Gew.%, stärker bevorzugt 25 bis 45 Gew.%, ab der Außenfläche des Partikels.

Der Al-Gehalt in der Oberflächenschicht des Goethits beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10

Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln. Falls der Al-Gehalt weniger als 0,5 Atom-% beträgt, läßt sich der Anti-Sintereffekt nicht erzielen. Falls der Al-Gehalt 15 Atom-% übersteigt, läßt sich ein großes Seitenverhältnis nur schwer erzielen.

Der Goethit als Oberflächenschicht kann Seltenerdelemente enthalten. Der Gehalt an Seltenerdelementen beträgt 0,5 bis 10 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln. Die in der Goethitschicht als Oberflächenschicht enthaltenen Seltenerdelemente sind z. B. Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd und Sm. Die enthaltenen Seltenerdelemente können ein einziges Element oder eine Mischung aus zwei oder mehr Elementen sein.

Die erfindungsgemäßen nadelförmigen Hämatitpartikel werden nun näher beschrieben.

Diese nadelförmigen Hämatitpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung haben einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm , und ein Seitenverhältnis (Durchmesser der Hauptachse/Durchmesser der Nebenachse) von 10 bis 15, vorzugsweise 11 bis 15.

Die erfindungsgemäßen nadelförmigen Hämatitpartikel haben eine spezifische BET-Oberfläche von 30 bis 140 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 100 m^2/g . Sie umfassen einen Kristallkeim (Hämatitkristallkeime) und eine Oberflächenschicht (Hämatitoberflächenschicht).

Der Kristallkeimteil des Hämatitpartikels ist ein Teil, der aus dem Kristallkeim der Goethitpartikel direkt durch Dehydratisierung umgewandelt wird. Vorzugsweise ist der Kristallkeim ein Anteil von 50 bis 80 Gew.%, stärker bevorzugt 55 bis 75 Gew.%, um das Zentrum des Hämatitpartikels.

Der Co-Gehalt im Kristallkeim beträgt 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,5 bis 20 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Hämatitpartikeln. Falls der Co-Gehalt weniger als 0,5 Atom-% beträgt, läßt sich ein Effekt zur Verbesserung der magnetischen Eigenschaften nicht erhalten. Falls der Co-Gehalt 25 Atom-% übersteigt, kann kein hohes Seitenverhältnis erzielt werden.

Die Oberflächenschicht des Hämatitpartikels ist ein Teil, der aus der Oberfläche der Goethitpartikel direkt durch Dehydratisierung umgewandelt wird. Vorzugsweise ist die Oberfläche ein Anteil von 20 bis 50 Gew.%, stärker bevorzugt 25 bis 45 Gew.% von der Außenfläche des Partikels.

Der Al-Gehalt, der in der Hämatitschicht als Oberflächenschicht enthalten ist, beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Hämatitpartikeln. Falls der Al-Gehalt weniger als 0,5 Atom-% beträgt, läßt sich der Anti-Sintereffekt unmöglich erhalten. Falls der Al-Gehalt 15 Atom-% übersteigt, läßt sich ein hohes Seitenverhältnis nur schwer erzielen.

Die Hämatitoberflächenschicht kann ein Seltenerdelement enthalten. Der Seltenerdelementgehalt beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Hämatitpartikeln. Falls der Gehalt weniger als 0,5 Atom-% beträgt, ist der Anti-Sintereffekt zur Umwandlung (Dehydratisierung) der Goethitpartikel in Hämatitpartikel unzureichend, so daß die Partikel sintern können, und wenn magnetische Eisenlegierungspartikel aus solchen Hämatitpartikeln hergestellt werden, wird die Koerzitivkraftverteilung (S.F.D.) nachteilig verschlechtert. Übersteigt der Gehalt 15 Atom-%, kann die Sättigungsmagnetisierung herabgesetzt werden.

Die Hämatitoberflächenschicht kann ein Seltenerdelement enthalten. Der Seltenerdelementgehalt beträgt 0,5 bis 10 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den Hämatitpartikeln. Ist der Gehalt geringer als 0,5 Atom-%, so ist der Anti-Sintereffekt zur Umwandlung (Dehydratisierung) der Goethitpartikel in die Hämatitpartikel unzureichend, so daß die Partikel sintern können, und wenn magnetische Eisenlegierungspartikel aus solchen Hämatitpartikeln hergestellt werden, verschlechtert sich die Koerzitivkraftverteilung (S.F.D.) in nachteiliger Weise. Übersteigt der Gehalt 10 Atom-%, kann die Sättigungsmagnetisierung herabgesetzt werden.

Als Seltenerdelement werden vorzugsweise Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, etc. verwendet. Die Verbindungen des Seltenerdelements auf den Partikeloberflächen sind beispielsweise deren Oxide, Hydroxide und Oxidhydrate.

In den nadelförmigen Hämatitpartikeln der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgrößen D_{104} und D_{110} vorzugsweise 0,20 bis 0,65. Insbesondere wenn der Gehalt "x" (Atom-%) der Seltenerdverbindung auf den Partikeloberflächen, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe, 0,5 bis 10 beträgt ($0,5 \leq x \leq 10$), genügt das Verhältnis D_{104}/D_{110} vorzugsweise der folgenden Beziehung:

$$0,500 - 0,03x \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,665 - 0,03x.$$

Wenn der Gehalt x 10 bis 15 beträgt ($10 < x \leq 15$) erfüllt das Verhältnis D_{104}/D_{110} vorzugsweise die folgende Beziehung:

$$0,20 \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,365.$$

Dieser Bereich wird in Fig. 11 gezeigt. Beträgt das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgrößen weniger als 0,20 oder übersteigt es 0,65, wird die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) einer Folie, die unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel, die durch Reduktion der nadelförmigen Hämatitpartikel erhalten werden, hergestellt wird, verschlechtert.

Die erfindungsgemäßen nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel werden im folgenden erläutert.

Diese magnetischen Eisenlegierungspartikel haben einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 0,50 μm , vorzugsweise 0,06 bis 0,3 μm , und haben ein mittleres Seitenverhältnis (Durchmesser der Hauptachse/Durchmesser der Nebenachse) von nicht weniger als 9, vorzugsweise nicht weniger als 9,5, stärker bevorzugt 9,5 bis 11.

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung haben eine spezifische BET-Oberfläche von 30 bis 80 m²/g, vorzugsweise 35 bis 60 m²/g.

Sie enthalten 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%, Co, 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-% Al und 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12,0 Atom-% Seltenerdelemente, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln.

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung haben eine Koerzitivkraft von 1200 bis 2200 Oe, vorzugsweise 1500 bis 2000 Oe und eine Sättigungsmagnetisierung (σ_s) von nicht weniger als 100 emu/g, vorzugsweise nicht weniger als 110 emu/g.

Die Koerzitivkraftverteilung (S.F.D.) einer unter Verwendung der nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung hergestellten Folie beträgt nicht mehr als 0,50, vorzugsweise nicht mehr als 0,45.

Alternativ enthalten die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 0,5 bis 25 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 20 Atom-%, Co, 0,5 bis 15 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 10 Atom-%, Al und 0,5 bis 15 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 12,0 Atom-%, eines Seltenerdelements, das nach der Synthese der Goethitpartikel zugegeben wird, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln. In diesem Fall haben die nadelförmigen magnetischen Legierungspartikel auf Eisenbasis eine Koerzitivkraft (H_c) von vorzugsweise 1200 bis 2200 Oe, stärker bevorzugt 1500 bis 2000 Oe, und eine Sättigungsmagnetisierung (σ_s) von vorzugsweise nicht weniger als 100 emu/g, stärker bevorzugt nicht weniger als 110 emu/g. Die Koerzitivkraftverteilung (S.F.D.) der unter Verwendung der nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung hergestellten Folie beträgt vorzugsweise nicht mehr als 0,47, stärker bevorzugt nicht mehr als 0,44.

Außerdem enthalten die nadelförmigen magnetischen Eisenpartikel der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 0,5 bis 25 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 20 Atom-%, Co, 0,5 bis 15 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 10 Atom-%, Al und 0,5 bis 10 Atom-%, stärker bevorzugt 1,0 bis 6,0 Atom-% eines Seltenerdelements, das im Verlauf der Wachstumsreaktion der Goethitpartikel vorhanden ist, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln. In diesem Fall haben die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel eine Koerzitivkraft (H_c) von vorzugsweise 1400 bis 2200 Oe, stärker bevorzugt 1600 bis 2100 Oe, und eine Sättigungsmagnetisierung (σ_s) von vorzugsweise nicht weniger als 110 emu/g, stärker bevorzugt nicht weniger als 120 emu/g. Die Koerzitivkraftverteilung (S.F.D.) einer unter Verwendung der nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel der vorliegenden Erfindung hergestellten Folie beträgt vorzugsweise nicht mehr als 0,455, stärker bevorzugt nicht mehr als 0,42.

Im Fall der Verwendung der Seltenerdmetallverbindung als Anti-Sintermittel, beträgt der Gesamtgehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln.

Das Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun beschrieben.

Die erfindungsgemäßen nadelförmigen Goethitpartikel werden dadurch hergestellt, daß man nadelförmige Goethitkristallkeime herstellt und dann Goethit auf den Oberflächen der Kristallkeime züchtet.

Die nadelförmigen Goethitkristallkeime werden hergestellt durch Alterung einer wäßrigen Suspension, die einen Niederschlag, der zweiwertiges Eisen umfaßt, enthält und erhalten wird durch Umsetzung einer Mischung einer wäßrigen Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer zweiwertigen Eisensalzlösung, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre, und durch Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in die wäßrige Suspension, wobei eine Co-Verbindung in einer Menge von 0,5 bis 25 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln, zu der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit dem Eisen(II)-haltigen Niederschlag im Verlauf der Herstellung der Kristallkeime, der wäßrigen Suspension mit dem Eisen(II)-haltigen Niederschlag im Verlauf der Alterung und vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird.

Im Verlauf der Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime sind wäßriges Eisen(II)Sulfat, wäßriges Eisen(II)Chlorid, etc. als Eisen(II)-Salzlösung verwendbar.

Die Konzentration des zweiwertigen Eisens in der Eisensalzlösung beträgt 0,1 bis 1,0 mol/l, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 mol/l (berechnet als Fe²⁺) in der wäßrigen Suspension, die einen Niederschlag mit zweiwertigem Eisen enthält. Falls die Konzentration weniger als 0,1 mol/l beträgt, wird die Ausbeute für industrielle Zwecke sehr gering. Falls die Konzentration 1,0 mol/l übersteigt, wird die Partikelgrößenverteilung nachteilig breit.

Beispiele von wäßrigen Alkalilösungen, die im Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime verwendbar sind, sind wie folgt: Als wäßrige Alkalicarbonatlösung sind wäßriges Natriumcarbonat, wäßriges Kaliumcarbonat, wäßriges Ammoniumcarbonat, etc. verwendbar. Als die wäßrige Alkalihydroxidlösung, die mit der wäßrigen Alkalicarbonatlösung gemischt wird, sind Natronlauge, Kalilauge, etc. verwendbar.

Die gemischte wäßrige Alkalilösung wird durch Mischung der wäßrigen Alkalicarbonatlösung und der wäßrigen Alkalihydroxidlösung erhalten. Der prozentuale Mischungsanteil der wäßrigen Alkalihydroxidlösung beträgt 5 bis 35 mol-%, vorzugsweise 10 bis 35 mol-%, stärker bevorzugt 15 bis 35 mol-%. Falls der prozentuale Mischungsanteil weniger als 5 mol-% beträgt, wird kein ausreichendes Seitenverhältnis erzielt. Übersteigt es 35 mol-%, sind manchmal Dendritpartikel enthalten.

Die Menge der verwendeten gemischten wäßrigen Alkalilösung beträgt 1,3 bis 3,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Äquivalente, bezogen auf das Gesamt-Fe in der Eisen(II)salzlösung. Ist sie geringer als 1,3, sind manchmal darin Magnetitpartikel enthalten. Übersteigt sie 3,5, ist dies industriell nachteilig.

Der pH der wäßrigen Suspension im Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime liegt im Bereich von 8,0 bis 11,0, vorzugsweise 8,5 bis 10,0. Ist der pH geringer als 8,0, so erhöht sich die Konzentration von sauren Ionen in den Goethitpartikeln, die nicht leicht durch Waschen entfernt werden können, und wenn

magnetische Eisenlegierungspartikel unter Verwendung solcher Goethitpartikel hergestellt werden, führt dies zur Sinterung der Partikel. Übersteigt der pH 11,0, wird die gewünschte hohe Koerzitivkraft in den aus solchen Goethitpartikeln hergestellten magnetischen Eisenlegierungspartikeln nicht erhalten.

Die Oxidation im Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime wird durch Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases (z. B. Luft) in die wäßrige Suspension ausgeführt.

Die Temperatur beträgt im Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime nicht mehr als 80°C, wo Goethitpartikel im allgemeinen hergestellt werden. Falls die Temperatur 80°C übersteigt, sind in den nadelförmigen Goethitpartikeln manchmal Magnetitpartikel enthalten. Die bevorzugte Temperatur liegt im Bereich von 45 bis 55°C.

Beispiele für die im Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime verwendeten Co-Verbindungen sind Kobaltsulfat, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, etc. Die Kobaltverbindung wird beliebig zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit dem Eisen(II)-haltigen Niederschlag im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime, der wäßrigen Suspension mit dem Eisen(II)-haltigen Niederschlag im Verlauf der Alterung und vor Beginn der Oxidation oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben. Die Zugabe der Co-Verbindung unmittelbar vor Beginn der Oxidation ist besonders bevorzugt.

Die Menge der zugegebenen Co-Verbindung beträgt 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln. Ist sie geringer als 0,5 Atom-%, wird der Effekt der Verbesserung der magnetischen Eigenschaften nicht erhalten. Übersteigt sie 25 Atom-%, werden die Partikel so fein, daß das Seitenverhältnis verringert wird.

Nachdem eine gemischte wäßrige Alkalilösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung und eine zweiwertige Eisensalzlösung frisch zu der wäßrigen Suspension zugegeben wurden, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthält, wird ein Sauerstoff enthaltendes Gas in die wäßrige Suspension eingeleitet, um so Goethit auf den Partikeloberflächen der nadelförmigen Goethitkristallkeime zu züchten und dadurch die gewünschten nadelförmigen Goethitpartikel zu erzeugen. In diesem Verfahren werden 0,5 bis 15 Atom-% einer Al-Verbindung (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe, beliebig zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und mit einem Eisen(II)-haltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben.

Im Verfahren zur Züchtung des Goethits sind wäßriges Eisensulfat, wäßriges Eisenchlorid, etc. als wäßrige Eisen(II)salzlösung verwendbar.

Die Menge des zugegebenen Eisen(II) beträgt 20 bis 50 mol-%, vorzugsweise 25 bis 45 mol-%, der Gesamtmenge der zugegebenen Eisensalze im Verlauf zur Herstellung der Goethitpartikel. Falls sie weniger als 20 mol-% beträgt, ist die Wachstumsreaktion des Goethits nicht ausreichend, um die gewünschten nadelförmigen Goethitpartikel zu ergeben. Übersteigt sie 50 mol-%, werden neue Goethitkristallkeime erzeugt, so daß Dendriten entstehen und die Partikelgrößenverteilung breiter wird.

Die in der Wachstumsreaktion des Goethits verwendeten wäßrigen Alkalilösungen können aus denen ausgewählt werden, die im Verlauf der Herstellung der nadelförmigen Goethitkeime verwendet werden, und die Mengen der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen können ebenfalls aus den gleichen Bereichen wie oben beschrieben gewählt werden.

Die Bedingungen für die Wachstumsreaktion des Goethits entsprechen vorzugsweise möglichst genau den Bedingungen zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn das Verhältnis der wäßrigen Alkalihydroxidlösung in der gemischten wäßrigen Alkalilösung und das Äquivalenzverhältnis der Alkalie zum Gesamt-Fe in der Eisen(II)salzlösung die gleichen sind wie im Verfahren zur Herstellung der Goethitkristallkeime.

Der pH der wäßrigen Suspension im Verlauf des Goethitwachstums liegt im Bereich von 8,0 bis 11,0, vorzugsweise 8,5 bis 10,0. Ist der pH geringer als 8,0, erhöht sich die Konzentration an sauren Ionen in den Goethitpartikeln, so daß sie durch Waschen nicht leicht entfernt werden können, und wenn die magnetischen Eisenlegierungspartikel durch Verwendung solcher Goethitpartikel hergestellt werden, führt dies zur Sinterung zwischen den Partikeln. Wenn der pH 11,0 übersteigt, wird die gewünschte hohe Koerzitivkraft in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln, die aus solchen Goethitpartikeln hergestellt werden, nicht erhalten.

Der Unterschied im pH der wäßrigen Suspensionen zwischen dem Verfahren der Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime und der Wachstumsreaktion des Goethits liegt gewöhnlich im Bereich von $\pm 0,5$. Falls der pH-Unterschied $\pm 0,5$ übersteigt, wird die Koerzitivkraft der magnetischen Eisenlegierungspartikel unzureichend. Der Unterschied beträgt vorzugsweise $\pm 0,3$, stärker bevorzugt $\pm 0,1$.

Die Oxidation im Verfahren zur Züchtung des Goethits wird durch Einleitung eines Sauerstoff enthaltenden Gases (z. B. Luft) in die wäßrige Suspension ausgeführt. Die Temperatur im Verfahren zur Züchtung des Goethits ist nicht höher als 80°C, bei der Goethitpartikel allgemein hergestellt werden. Übersteigt die Temperatur 80°C, ist manchmal Magnetit in den nadelförmigen Goethitpartikeln enthalten. Die bevorzugte Temperatur liegt im Bereich von 45 bis 55°C.

Beispiele für die Al-Verbindung, die im Verfahren zur Züchtung des Goethits verwendet wird, sind saure Salze, wie Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid und Aluminiumnitrat, und Aluminat, wie Natriumaluminat, Kaliumaluminat und Ammoniumaluminat. Die Al-Verbindung kann beliebig einer der Eisensalzlösungen oder der in der Wachstumsreaktion zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, vor Einleitung des Sauerstoff enthaltenden Gases, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben werden. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe der Al-Verbindung vor Beginn der Wachstumsreaktion des Goethits. Alternativ kann die Al-Verbindung in Teilen, kontinuierlich oder absatzweise zugegeben werden, ohne den Effekt zu

verschlechtern oder im Gegenteil sogar um eine Verbesserung des Effekts.

In diesem Fall ist wichtig, daß die Al-Verbindung zugegeben wird, wenn keine Co-Ionen in der wäßrigen Suspension mehr vorliegen. Falls die Al-Verbindung zugegeben wird, wenn noch Co-Ionen in der wäßrigen Suspension verbleiben, wird das Seitenverhältnis der hergestellten Goethitpartikel nachteilig verschlechtert.

Die Menge der zugegebenen Al-Verbindung beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln. Ist es geringer als 0,5 Atom-%, wird der Anti-Sintereffekt nicht erhalten. Übersteigt sie 15 Atom-%, verringert sich das Seitenverhältnis der Goethitpartikel.

Bei der Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime ist es vorteilhaft, daß ein nicht-oxidierendes Gas in die wäßrige Suspension eingeleitet wird, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und gerührt wird, d. h. "Alterung der Suspension". Die Suspension wird vorzugsweise in der nicht-oxidierenden Atmosphäre, im allgemeinen in einem Temperaturbereich von 40 bis 80°C, gealtert. Ist die Temperatur niedriger als 40°C, läßt sich ein ausreichender Alterungseffekt nur schwer erhalten, so daß das Seitenverhältnis der Goethitpartikel gering ist. Übersteigt die Temperatur andererseits 80°C, ist manchmal Magnetit enthalten. Die Alterungszeit beträgt 30 bis 300 Minuten. Ist die Alterungszeit kürzer als 30 Minuten, läßt sich nur schwer ein ausreichend großes Seitenverhältnis erzielen. Die Alterungszeit kann 300 Minuten übersteigen, aber eine so große Alterungszeit macht keinen Sinn mehr.

Die Alterung kann im Verfahren der Züchtung des Goethits durchgeführt werden.

Die nicht-oxidierende Atmosphäre kann durch Einleitung eines Inertgases (z. B. Stickstoffgas) oder eines reduzierenden Gases (z. B. Wasserstoffgas) in den Reaktor erzeugt werden.

In der vorliegenden Erfindung können wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus Verbindungen, wie z. B. Magnesiumverbindungen und Seltenerdverbindungen, die allgemein im Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln zugegeben werden, im Verfahren der Herstellung der Kristallkeime oder im Verlauf der Wachstumsreaktion (Züchtung) zugegeben werden, um verschiedene Eigenschaften der daraus hergestellten magnetischen Eisenlegierungspartikel zu verbessern.

Als Seltenerdverbindung, die in der Wachstumsreaktion des Goethits zugegeben wird, ist vorzugsweise wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus Chloriden, Sulfaten und Nitraten von Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium, vorteilhaft verwendbar. Die Seltenerdverbindung kann gleichzeitig mit oder getrennt von der Zugabe der Al-Verbindung zugegeben werden. Die Seltenerdverbindung kann beliebig einer der Eisensalzlösungen oder der wäßrigen Alkalilösungen, die in der Züchtungsreaktion zugesetzt werden, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und einem Eisen(II)-haltigen Niederschlag vor Einleitung des Sauerstoffs enthaltenden Gases oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird die Seltenerdverbindung vor Beginn der Wachstumsreaktion des Goethits zugegeben. Alternativ kann die Seltenerdverbindung portionsweise, quantitativ, kontinuierlich oder absatzweise zugegeben werden.

Die Menge der Seltenerdverbindung, die in der Synthese der Goethitpartikel zugegeben wird, beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1 bis 12 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln. Ist sie geringer als 0,5 Atom-%, wird der Anti-Sintereffekt nicht erhalten, und wenn die Goethitpartikel in magnetische Eisenlegierungspartikel umgewandelt werden, wird die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) schlechter. Übersteigt sie 10 Atom-%, kann die Seltenerdverbindung einzeln ausfallen und dadurch zur Ausfällung führen, wenn eine Folie unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel hergestellt wird.

Die im Verlauf der Wachstumsreaktion der Goethitpartikel zugegebene Menge der Seltenerdverbindung beträgt 0,5 bis 10 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln. Ist sie geringer als 0,5 Atom-%, wird der Anti-Sintereffekt nicht erhalten, und wenn die Goethitpartikel in die magnetischen Eisenlegierungspartikel umgewandelt werden, wird die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) schlechter. Übersteigt sie 10 Atom-%, kann die Seltenerdverbindung einzeln ausfallen und dadurch zu Ausfällen führen, wenn eine Folie unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel hergestellt wird.

Das Verfahren zur Herstellung der nadelförmigen Hämatitpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun erläutert.

In der vorliegenden Erfindung werden die erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel gewöhnlich einer Oberflächenbeschichtungsbehandlung vor der Dehydratisierung unterworfen, um ein Sintern zu verhindern. Die Oberflächen der Goethitpartikel werden mit einer Verbindung eines Seltenerdelements als Anti-Sintermittel und- falls erforderlich, einer Verbindung eines anderen Elements beschichtet. Als Seltenerdverbindung ist vorzugsweise wenigstens ein Chlorid, Sulfat und/oder Nitrat von Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium verwendbar. Der Oberflächenbeschichtungsprozeß kann entweder ein trockener Prozeß oder ein nasser Prozeß sein, insbesondere ein Naßbeschichtungsprozeß ist bevorzugt.

Die Menge der verwendeten Seltenerdverbindung beträgt 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12,0 Atom-% (berechnet als Seltenerdelement), bezogen auf das Gesamt-Fe. Falls sie geringer als 0,5 Atom-% ist, ist der Anti-Sintereffekt nicht ausreichend, und wenn magnetische Eisenlegierungspartikel unter Verwendung solcher Goethitpartikel hergestellt werden, kann die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) verschlechtert sein. Übersteigt sie 15 Atom-%, kann das die Sättigungsmagnetisierung verringern.

Zur Erhöhung des Anti-Sintereffekts kann wenigstens eine Verbindung von Al, Si, B, Ca, Mg, Ba, Sr, etc., falls erforderlich, verwendet werden. Da diese Verbindungen nicht nur einen Anti-Sintereffekt, sondern auch die Funktion der Reduktionsgeschwindigkeit haben, können sie erforderlichenfalls in Kombination verwendet werden. Die Gesamtmenge der Verbindungen beträgt in diesem Fall 1 bis 15 Atom-% (berechnet als Summe von Seltenerdelement und anderen Elementen), bezogen auf die nadelförmigen Goethitpartikel. Falls

die Meng der Verbindung des anderen Elements zu gering ist, dürfte der Anti-Sintereffekt nicht in diesem Umfang erzielt werden. Ist di Menge zu groß, kann die Sättigungsmagnetisierung verringert werden. Die ptimale Menge wird daher je nach der Art der zugegebenen Verbindung gewählt.

Durch vorherige Beschichtung der Partikeloberflächen mit dem Anti-Sintermittel wird ein Sintern zwischen den Partikeln verhindert, so daß nadelförmige Hämatitpartikel, die die Partikelform und das Seitenverhältnis der nadelförmigen Goethitpartikel behalten, erhalten werden können. Dies erleichtert die Herstellung von individuellen nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, die die oben beschriebene Partikelform, das Seitenverhältnis und dergleichen behalten. Die nadelförmigen Hämatitpartikel werden durch Erhitzen der erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel in einer nicht-reduzierenden Atmosphäre im Temperaturbereich von 400 bis 850°C hergestellt. Die Erhitzungstemperatur kann geeignet so gewählt werden, daß das D_{104}/D_{110} -Verhältnis der Röntgenkristallitgröße in einem spezifischen Bereich, der in der vorliegenden Erfindung definiert ist, gehalten wird.

Das Verfahren zur Herstellung der magnetischen Eisenlegierungspartikel gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun erläutert.

(1) Herstellung von magnetischen

Eisenlegierungspartikeln aus den nadelförmigen Goethitpartikeln

In der vorliegenden Erfindung werden die nadelförmigen Goethitpartikel der vorliegenden Erfindung einer Oberflächenbeschichtungsbehandlung vor der Hitzebehandlung zur Reduktion unterworfen, um ein Sintern zwischen den Partikeln zu verhindern, um die Stabilisierung der Partikelform und des Seitenverhältnisses zu verbessern und um die Herstellung von individuellen magnetischen Eisenlegierungspartikeln zu erleichtern.

Als Anti-Sintermittel kann wenigstens eine Verbindung der Elemente Al, Si, B, Ca, Mg, Ba, Sr und Seltenerd-elementen, wie Sc, Y und Nd, verwendet werden, wie wohlbekannt ist. Da diese Verbindungen nicht nur einen Anti-Sintereffekt haben, sondern auch die Funktion der Kontrolle der Reduktionsgeschwindigkeit, können sie von Fall zu Fall vorteilhaft in Kombination verwendet werden. Falls die Gesamtmenge der Verbindungen zu gering ist, dürfte der Anti-Sintereffekt nicht groß genug sein. Falls sie zu groß ist, kann die Sättigungsmagnetisierung verringert werden. Die optimale Menge wird daher je nach der Art der verwendeten Verbindungen gewählt. Die Gesamtmenge liegt im Bereich von 1 bis 15 Atom-%, bezogen auf das Gesamt-Fe der nadelförmigen Goethitpartikel.

Obwohl es möglich ist, die gewünschten magnetischen Eisenlegierungspartikel durch Reduktion der mit der Verbindung beschichteten nadelförmigen Goethitpartikel direkt zu erhalten, werden vorzugsweise die Goethitpartikel in einer nicht-reduzierenden Gasatmosphäre vor der Reduktion erhitzt, um die magnetischen Eigenschaften, die Partikeleigenschaften und die Partikelform zu kontrollieren.

Die nicht-reduzierende Gasatmosphäre kann beispielsweise aus der Gruppe aus Luft, Sauerstoffgas, Stickstoffgas und dergleichen ausgewählt werden. Die Erhitzungstemperatur beträgt 300 bis 850°C. Vorzugsweise wird die Temperatur geeignet je nach der Art der zur Oberflächenbehandlung der nadelförmigen Goethitpartikel verwendeten Verbindung gewählt. Übersteigt die Temperatur 850°C, werden die Partikel deformiert und es kommt zum Sintern der Partikel.

Die Temperatur für die Hitzebehandlung zur Reduktion beträgt vorzugsweise 300 bis 600°C. Ist die Temperatur niedriger als 300°C, ist die Reduktionsgeschwindigkeit so langsam, daß die Reduktion eine lange Zeit braucht. Übersteigt die Temperatur 600°C, ist die Reduktionsgeschwindigkeit so schnell, daß die Form der Partikel zerstört wird und es kommt leicht zu einem Sintern der Partikel.

(2) Herstellung von magnetischen

Eisenlegierungspartikeln aus den nadelförmigen Hämatitpartikeln

Die erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel werden durch Hitzebehandlung reduziert, so daß magnetische Eisenlegierungspartikel hergestellt werden.

Die Hitzebehandlung zur Reduktion wird durch Einleiten eines reduzierenden Gases, z. B. Wasserstoffgas, in einem Reaktor durchgeführt, in dem die nadelförmigen Hämatitpartikel vorgelegt sind. Das reduzierende Gas kann z. B. Wasserstoffgas oder Kohlenmonoxidgas sein. Wasserstoffgas ist bevorzugt.

Die Temperatur zur Hitzebehandlung für die Reduktion beträgt vorzugsweise 400 bis 600°C. Ist die Temperatur niedriger als 400°C, ist die Reduktionsgeschwindigkeit so niedrig, daß die Reduktion lange Zeit benötigt. Übersteigt die Temperatur 600°C, ist die Reduktionsgeschwindigkeit zu hoch, so daß die Partikel deformiert werden und es zum Sintern zwischen den Partikeln kommt.

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel nach der Reduktion können nach bekannten Methoden wieder an die Luft gebracht werden. Beispielsweise können die magnetischen Eisenlegierungspartikel in ein organisches Lösungsmittel, wie Toluol, gegeben werden oder die Atmosphäre der magnetischen Eisenlegierungspartikel nach der Reduktion kann allmählich durch ein Inertgas ersetzt werden und der im Inertgas enthaltene Sauerstoff wird allmählich bis auf den Wert von Luftsauerstoff gebracht.

Um die Form und dergleichen der Goethitpartikel als Vrläufer der magnetischen Eisenlegierungspartikel zu verbessern, werden verschiedene Metallsalze zugegeben. Insbesondere ist bekannt, daß Co eine feste Lösung mit Eisen in den magnetischen Eisenlegierungspartikeln bildet und die Magnetisierung und Koerzitivkraft erhöht. Al trägt bekannterweise zur Verhinderung des Sinterns von magnetischen Eisenlegierungspartikeln bei und dient ausgezeichnet zum Formerhalt.

Bekannt ist auch, daß, wenn Co eine feste Lösung im Verfahren der Herstellung von Goethitpartikeln bildet, fein Partikel erhalten werden und Goethitpartikel mit einem recht großen Seitenverhältnis aufgrund eines kleinen Nebenchsachdurchmessers erhalten werden. Da andererseits die Partikel äußerst fein sind, ist es schwierig, Partikel zu erhalten, die zur praktischen Anwendung geeignet sind. Es ist bekannt, daß Al einen kristallwachstumskontrollierenden Effekt hat und daß das Seitenverhältnis stark, je nach dem Timing der Zugabe von Al und der Menge des zugegebenen Al, variiert. Wenn beispielsweise eine Al-Verbindung im Verlauf des Wachstums der Goethitpartikel zugegeben wird, wird das Seitenverhältnis geringer. Es wurde entdeckt, daß, wenn eine Al-Verbindung und Co-Ionen gleichzeitig vorliegen, das Seitenverhältnis der Goethitpartikel äußerst stark verringert wird.

Außerdem wurde entdeckt, daß, wenn die Herstellung der Goethitpartikel in zwei Prozesse aufgetrennt wird, d. h. den Prozeß zur Herstellung von Kristallkeimen und den Prozeß der Wachstumsreaktion, wenn Co, das den Effekt einer geeigneten Erhöhung des Seitenverhältnisses zeigt, im Prozeß der Herstellung der Kristallkeime zugegeben wird, um so Fe-Ionen in den Goethitkristallkeimen in einer Kristallstruktur durch Co-Ionen zu ersetzen, und wenn Al, das einen Anti-Sintereffekt zeigt, der Eisensalzlösung und der gemischten wäßrigen Alkalilösung im Prozeß der Wachstumsreaktion zugegeben wird, und wenn die Lösung kein Co enthält, so daß Al nur in der Wachstumsreaktion vorliegt, es dadurch möglich ist, Partikel mit dem notwendigen Seitenverhältnis im Verlauf der Herstellung der Kristallkeime herzustellen und nadelförmige Goethitpartikel mit einem großen Seitenverhältnis zu erhalten, die die geeignete Partikelform im Verlauf der Wachstumsreaktion behalten.

Da Partikel, in denen Co in den Goethitkristallkeimen in einer Kristallstruktur vorliegt und Al in der Goethitschicht ebenso wie Co vorliegt, als Vorläuferpartikel verwendet werden, ist es möglich, nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung herzustellen, die keine Dendriten enthalten, die geeignete Partikelform und das geeignete Seitenverhältnis aufweisen, und eine hohe Koerzitivkraft und eine ausgezeichnete Koerzitivkraftverteilung zeigen.

Wenn ein Seltenerdeelement in der Oberflächenschicht vorliegt, wird, da der Nebenchsachdurchmesser der erhaltenen Goethitpartikel etwas erhöht wird, das Seitenverhältnis geringer.

Es ist bekannt, daß, wenn das Seitenverhältnis größer wird, die Koerzitivkraft der magnetischen Eisenlegierungspartikel im allgemeinen größer wird. Wenn andererseits ein Seltenerdeelement in der Oberflächenschicht enthalten ist, wird das Seitenverhältnis der Goethitpartikel kleiner, wie oben beschrieben wurde. Die Goethitpartikel mit einem Seltenerdeelement in den Oberflächenschichten haben jedoch eine höhere Koerzitivkraft als Goethitpartikel, die durch Verwendung eines Seltenerdelements lediglich als Sintermittel erhalten wurden. Man nimmt an, daß dies einem Unterschied im Zustand zuzuschreiben ist, in dem das Seltenerdeelement vorliegt.

Außerdem ist es durch Zugabe eines Seltenerdelements zusammen mit einer Al-Verbindung im Verlauf der Züchtung der Goethitschicht möglich, ein Sintern während der Reduktion der erhitzten nadelförmigen Goethitpartikel zu verhindern und so geeignete nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel daraus herzustellen und die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) zu verbessern, wenn eine Folie unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel hergestellt wird.

Außerdem wurde entdeckt, daß wenn das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgröße in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, die durch die Sinterbehandlung der nadelförmigen Goethitpartikel unter Verwendung eines Anti-Sintermittels aus einem Seltenerdeelement etc. und Dehydratisieren der so behandelten nadelförmigen Goethitpartikel erhalten werden, in einem spezifischen Bereich liegt, die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) einer Folie, die unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel durch Wärmebehandlung der Hämatitpartikel hergestellt wurde, verbessert wird.

Wenn ein Seltenerdeelement als Anti-Sintermittel für die nadelförmigen Goethitpartikel verwendet wird, läßt sich das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgröße der nadelförmigen Hämatitpartikel von 0,2 bis 0,65, das durch geeignete Wahl der Dehydratisierungstemperatur erhalten wird, leicht erhalten, und wenn eine Folie unter Verwendung solcher magnetischer Eisenlegierungspartikel, die durch Wärmebehandlung dieser Hämatitpartikel erhalten wurden, hergestellt wird, ist die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) verbessert.

Andererseits ist, selbst wenn ein Seltenerdeelement als Anti-Sintermittel verwendet wird, die S.F.D. (Koerzitivkraftverteilung) der magnetischen Eisenlegierungspartikel, die durch Hitzebehandlung dieser Hämatitpartikel hergestellt werden, nicht ausreichend, wenn das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgröße der Hämatitpartikel außerhalb des spezifizierten Bereichs liegt.

Die nadelförmigen Goethitpartikel des ersten Aspekts gemäß der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsachsdurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 15, vorzugsweise 13 bis 15
3. BET-spezifische Oberfläche: 50 bis 180 m^2/g , vorzugsweise 60 bis 150 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe): 0 Atom-%
7. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,25, vorzugsweise nicht mehr als 0,23.

Die nadelförmigen Goethitpartikel des zweiten erfindungsgemäßen Aspekts haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsachsdurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 15, vorzugsweise 11 bis 14
3. BET-spezifische Oberfläche: 50 bis 180 m^2/g , vorzugsweise 60 bis 150 m^2/g

4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe) 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Atom-%
7. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,25, vorzugsweise nicht mehr als 0,23.

5

Die nadelförmigen Goethitpartikel des dritten erfindungsgemäßen Aspekts haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 14, vorzugsweise 11 bis 14
3. BET-spezifische Oberfläche: 50 bis 180 m^2/g , vorzugsweise 60 bis 150 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe): 0,5 bis 10 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 8 Atom-%
7. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,24, vorzugsweise nicht mehr als 0,22.

15

Die nadelförmigen Goethitpartikel des fünften Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 15, vorzugsweise 11 bis 15
3. BET-spezifische Oberfläche: 25 bis 140 m^2/g , vorzugsweise 30 bis 100 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe): 0 Atom-%
7. Verhältnis D_{104}/D_{110} : 0,20 bis 0,65, vorzugsweise
wenn $0,5 \leq x \leq 10$:
 $0,500 - 0,03x \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,665 - 0,03x$;
wenn $10 < x \leq 15$:
 $0,20 \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,365$
8. Röntgenkristallitgröße D_{104} : 40 bis 200 \AA , vorzugsweise 100 bis 170 \AA
9. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,30, vorzugsweise nicht mehr als 0,27.

20

25

30

Die nadelförmigen Hämatitpartikel des sechsten Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

35

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 15, vorzugsweise 11 bis 15
3. BET-spezifische Oberfläche: 30 bis 140 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 100 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe):
0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Atom-%
7. Verhältnis D_{104}/D_{110} : 0,20 bis 0,65, vorzugsweise
wenn $0,5 \leq x \leq 10$:
 $0,500 - 0,03x \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,665 - 0,03x$;
wenn $10 < x \leq 15$:
 $0,20 \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,365$
8. Röntgenkristallitgröße D_{104} : 40 bis 200 \AA , vorzugsweise 100 bis 170 \AA
9. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,28, vorzugsweise nicht mehr als 0,25.

40

45

50

Die nadelförmigen Hämatitpartikel des siebten Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 1,0 μm , vorzugsweise 0,05 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: 10 bis 14, vorzugsweise 11 bis 14
3. BET-spezifische Oberfläche: 30 bis 180 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 100 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe):
0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Atom-%
7. Verhältnis D_{104}/D_{110} : 0,20 bis 0,65, vorzugsweise
wenn $0,5 \leq x \leq 10$:
 $0,500 - 0,03x \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,665 - 0,03x$;
wenn $10 < x \leq 15$:
 $0,20 \leq D_{104}/D_{110} \leq 0,365$
8. Röntgenkristallitgröße D_{104} : 40 bis 200 \AA , vorzugsweise 100 bis 170 \AA
9. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,26, vorzugsweise nicht mehr als 0,24.

55

60

65

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel des elften Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 0,5 μm , vorzugsweise 0,06 bis 0,3 μm .
2. Seitenverhältnis: nicht weniger als 9, vorzugsweise nicht weniger als 9,5
3. BET-spezifische Oberfläche: 30 bis 80 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 60 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe) 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Atom-%
7. Röntgenkristallitgröße D_{110} : 100 bis 250 \AA
8. Koerzitivkraft: 1200 bis 2200 Oe, vorzugsweise 1500 bis 2000 Oe
9. Sättigungsmagnetisierung: nicht weniger als 100 emu/g, vorzugsweise nicht weniger als 110 emu/g
10. Rechteckigkeit: nicht weniger als 0,75, vorzugsweise nicht weniger als 0,80
11. S.F.D. in Folie: nicht mehr als 0,5, vorzugsweise nicht mehr als 0,45
12. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,35, vorzugsweise nicht mehr als 0,30.

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel des zwölften Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 0,5 μm , vorzugsweise 0,06 bis 0,3 μm .
2. Seitenverhältnis: nicht weniger als 9, vorzugsweise nicht weniger als 9,5
3. BET-spezifische Oberfläche: 30 bis 80 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 60 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 12 Atom-%
7. Röntgenkristallitgröße D_{110} : 100 bis 250 \AA , vorzugsweise 100 bis 200 \AA
8. Koerzitivkraft: 1200 bis 2200 Oe, vorzugsweise 1500 bis 2000 Oe
9. Sättigungsmagnetisierung: nicht weniger als 100 emu/g, vorzugsweise nicht weniger als 110 emu/g
10. Rechteckigkeit: nicht weniger als 0,75, vorzugsweise nicht weniger als 0,80
11. S.F.D. in Folie: nicht mehr als 0,47, vorzugsweise nicht mehr als 0,44
12. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,33, vorzugsweise nicht mehr als 0,28.

Die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel des dreizehnten Aspekts der vorliegenden Erfindung haben vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

1. Mittlerer Hauptachsendurchmesser: 0,05 bis 0,5 μm , vorzugsweise 0,06 bis 0,5 μm .
2. Seitenverhältnis: nicht weniger als 8,5, vorzugsweise nicht weniger als 9,0
3. BET-spezifische Oberfläche: 30 bis 80 m^2/g , vorzugsweise 35 bis 60 m^2/g
4. Co-Gehalt (Co/Fe): 0,5 bis 25 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 20 Atom-%
5. Al-Gehalt (Al/Fe): 0,5 bis 15 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 10 Atom-%
6. Seltenerdmetallgehalt (Seltenerdmetallelement/Fe): 0,5 bis 10 Atom-%, vorzugsweise 1,0 bis 6,0 Atom-%
7. Röntgenkristallitgröße D_{110} : 100 bis 250 \AA
8. Koerzitivkraft: 1400 bis 2200 Oe, vorzugsweise 1600 bis 2100 Oe
9. Sättigungsmagnetisierung: nicht weniger als 110 emu/g, vorzugsweise nicht weniger als 120 emu/g
10. Rechteckigkeit: nicht weniger als 0,73, vorzugsweise nicht weniger als 0,82
11. S.F.D. in Folie: nicht mehr als 0,455, vorzugsweise nicht mehr als 0,42
12. Partikelgrößenverteilung: nicht mehr als 0,31, vorzugsweise nicht mehr als 0,26.

Die nadelförmigen Goethitpartikel und Hämatitpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung haben eine enge Partikelgrößenverteilung, beinhalten keine Dendriten und haben eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis, so daß die nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikel, die aus den nadelförmigen Goethitpartikeln oder Hämatitpartikeln hergestellt werden, ebenfalls eine enge Partikelgrößenverteilung haben, keine Dendriten enthalten und eine geeignete Partikelform und ein geeignetes Seitenverhältnis aufweisen. Daher haben die magnetischen Eisenlegierungspartikel eine hohe Koerzitivkraft und eine gute Koerzitivkraftverteilung und die magnetischen Eisenlegierungspartikel sind als magnetische Partikel für magnetische Medien mit hoher Aufzeichnungsdichte, hoher Empfindlichkeit und hoher Wiedergabeleistung geeignet.

BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nun in größerer Ausführlichkeit unter Bezug auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, ist aber auf diese Beispiele nicht beschränkt; verschiedene Abwandlungen sind im Bereich der Erfindung möglich.

Die Eigenschaften in den Beispielen wurden nach den folgenden Methoden gemessen.

(1) Mittlerer Hauptachsendurchmesser und mittlerer Nebenachsendurchmesser

Der mittlere Hauptachsendurchmesser und der mittlere Nebenachsendurchmesser der Partikel werden durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gemessen.

5

(2) spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wird nach einer BET-Methode unter Verwendung von "Monosorb Ms-11" (hergestellt von Quantachrome Corp.) gemessen.

10

(3) Röntgenkristallitgröße

D_{110} und D_{104} der Hämatitpartikel und D_{110} der magnetischen Eisenlegierungspartikel bedeutet die Größe eines Kristallkorns, gemessen durch Röntgenbeugung, und wird ausgedrückt durch eine Dicke des Kristallkorns in der Richtung senkrecht zur Kristallebene (104) oder (110) im Fall von Hämatitpartikeln und zur Kristallebene (110) im Fall von magnetischen Eisenlegierungspartikeln. Der Meßwert wurde aus der Diffraktionspeakkurve jeder Kristallebene unter Verwendung der folgenden Scherrer-Formel berechnet:

15

$$D_{104} \text{ oder } D_{110} = K\lambda/\beta\cos\Theta$$

20

worin

β = halbe Breite des tatsächlichen Beugungspeaks (Einheit Radian), erhalten durch Korrektur der Maschinenbreite des Apparats,

K = Scherrer-Konstante (0,9)

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlen (Fe-K α -Strahl 1,935 nm)

25

Θ = Beugungswinkel (entsprechend Kristallebene (104) und Kristallebene (110)).

(4) Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel wurden unter einem äußeren Magnetfeld von 10 kOe durch ein "Vibration Sample Magnetometer VSM-3S-15" (hergestellt von Toei Kogyo Co., Ltd.) gemessen.

30

(4.1) Magnetische Eigenschaften einer Folie

35

Um eine folienartige Probe herzustellen, wurde eine magnetische Beschichtung durch Mischen und Dispergieren der folgenden Stoffe in einer 100 ml-Glasflasche während 8 Stunden durch einen Lackschüttler (hergestellt von Red Devil Co., Ltd.) hergestellt. Die magnetische Beschichtung wurde auf einen Polyethylenterephthalat-Film mit einer Dicke von 25 μ m in einer Dicke von 50 μ m durch eine Beschichtungsvorrichtung aufgebracht und der Film dann in einem Magnetfeld von 5 KGauss getrocknet.

40

| | |
|--|-----------------|
| Stahlkugeln, 3 mm Durchmesser: | 800 Gew.-Teile |
| magnetische Eisenlegierungspartikel: | 100 Gew.-Teile |
| Polyurethanharz mit Natriumsulfonatgruppe: | 20 Gew.-Teile |
| Cyclohexanon: | 83,3 Gew.-Teile |
| Methylethylketon: | 83,3 Gew.-Teile |
| Toluol: | 83,3 Gew.-Teile |

45

Die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Folie wurden gemessen.

50

(5) Co-Gehalt, Al-Gehalt und Gehalt anderer Metallelemente

Der Co-Gehalt, Al-Gehalt und der Gehalt anderer Metallelemente in den nadelförmigen Goethitpartikeln, Hämatitpartikeln und magnetischen Eisenlegierungspartikeln wurde durch ein "Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer SPS4000" (hergestellt von Seiko Instruments and Electronics, Ltd.) gemessen.

55

(6) Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der Partikel wird durch das Verhältnis der Standardabweichung zum mittleren Hauptachsendurchmesser ausgedrückt.

60

Die Hauptachsendurchmesser v n 300 Partikeln in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (\times 200.000 Vergrößerung) wurden gemessen. Die mittleren Hauptachsendurchmesser und Partikelzahlen wurden aus d n Meßw rten errechnet.

Die Standardabweichung (s) wurde durch die folgende Gleichung erhalten:

65

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

worin x_1, x_2, x_n den ermittelten Hauptachsenschwerdurchmesser der jeweiligen Probe darstellen und \bar{x} einen von jeder der Proben bestimmten mittleren Hauptachsenschwerdurchmesser darstellt.

BEISPIEL 1

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

Eine Mischlösung wurde in einem Reaktionsgefäß zubereitet, in das N_2 -Gas eingeleitet (eingeblassen) wurde, so daß eine nicht-oxidierende Atmosphäre gebildet wurde, indem 32,0 l 0,374 N wäßrige Natronlauge (der Anteil von NaOH beträgt 33,3 mol-%, bezogen auf die Alkalimischung) zu 3,7 l 6,5 N wäßriger Na_2CO_3 -Lösung gegeben wurden. 13,3 l wäßrige Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf Eisensulfat) wurde dann zu der Mischlösung gegeben und die Temperatur der erhaltenen Suspension auf 47°C erhöht und bei derselben Temperatur 200 Minuten gehalten. Danach wurden 281 g Kobaltsulfat (4 Atom-%; berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe im Verlauf der Herstellung von Kristallkeimen und im Verlauf der Wachstumsreaktion), das in 1 l gereinigtem Wasser gelöst wurde, zur Suspension gegeben und die Suspension gerührt und gemischt. Nach Alterung der Suspension durch 100-minütiges Halten bei pH 9,5 in nicht-oxidierender Atmosphäre wurde Luft in die Suspension 6,0 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 70 u/min bei 47°C eingeleitet und dadurch nadelförmige Goethitkristallkeime hergestellt.

Ein Teil der Aufschlämmung, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthielt, wurde zur Messung entnommen. Die nadelförmigen Goethitkristallkeime, die durch Filtration, Waschen mit gereinigtem Wasser und Trocknung bei einer Temperatur von 120°C erhalten wurden, hatten einen mittleren Axialdurchmesser von 0,24 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000) von Fig. 1), ein Seitenverhältnis von 12 und eine spezifische BET-Oberfläche von 83 m²/g. Keine Dendriten waren in den Partikeln vorhanden und die Partikelgrößenverteilung war eng. Nachdem die nadelförmigen Goethitkristallkeime der Aufschlämmung durch Fest-Flüssig-Abtrennung abgetrennt worden waren, wurde der Co-Gehalt in der Lösung analysiert. Als Ergebnis wurden keine Co-Ionen im Filtrat detektiert. Ferner waren 100% der zugegebenen Co-Ionen an die Goethitkristallkeime adsorbiert.

Eine Mischlösung wurde in einem Reaktionsgefäß hergestellt, in das N_2 -Gas zur Bildung einer nichtoxidierenden Atmosphäre eingeleitet wurde, indem 0,67 l wäßrige Natronlauge (der Anteil von NaOH, bezogen auf die Alkalimischung, beträgt 33,3 mol-%) zu 1,23 l 6,5 N wäßriger Na_2CO_3 -Lösung gegeben wurden. Die Mischlösung und 6,7 l wäßrige Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf das Eisensulfat) wurden zu der Suspension, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthielt, gegeben und die Temperatur der resultierenden Suspension auf 50°C erhöht und bei der gleichen Temperatur 20 Minuten gehalten. Bei einem pH von 9,6 (der pH-Unterschied zwischen dem Verfahren zur Herstellung der Goethitkristallkeime und diesem Verfahren beträgt 0,1) wurden zur resultierenden Suspension 243 g (entspricht 3,0 Atom-%, berechnet als Al, bezogen auf das Gesamt-Fe) Natriumaluminat (Al_2O_3 -Gehalt 19 Gew.%) gegeben. Die Suspension wurde gerührt, gemischt und gealtert. Danach wurde Luft in die Suspension während 2,0 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 150 u/min bei 50°C eingeleitet und dadurch der Goethit gezüchtet.

Nach Beendigung der Wachstumsreaktion wurden die Partikel abfiltriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und durch eine Walze gemahlen. Die erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,28 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000) von Fig. 2), ein Seitenverhältnis von 13, eine spezifische BET-Oberfläche von 97 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,19. Keine Dendriten waren in den Partikeln enthalten und die Partikelgrößenverteilung war eng. Die Goethitpartikel enthielten 4,0 Atom-% Co (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe, und 3,0 Atom-% Al (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe.

BEISPIEL 2

Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln

Der in Beispiel 1 erhaltene Kuchen, der 500 g (5,01 mol, berechnet als Fe) der nadelförmigen Goethitpartikel enthielt, wurde in 8 l Wasser suspendiert. Der pH der Suspension betrug 7,9. Danach wurden 75,1 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (entspricht 4,0 Atom-%, berechnet als Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln) zu der Suspension gegeben. Nachdem die Suspension 10 Minuten gerührt worden war, wurden 55,1 ml (entspricht 2,2 Atom-%, berechnet als Nd, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln) einer wäßrigen Neodymnitratlösung von 2 mol/l zu der Suspension gegeben und die Suspension 10 Minuten gerührt.

Der pH der Suspension wurde durch Zugabe von Natronlauge auf 9,5 eingestellt und gereinigtes Wasser zugegeben bis die Gesamtmenge der Suspension 10 l betrug. Nach 10-minütigem Rühren der Suspension wurde sie durch eine Filterpresse gefiltert. Das erhaltene Material wurde mit gereinigtem Wasser gewaschen und bei einer Temperatur von 120°C getrocknet, so daß Goethitpartikel, die mit einer Al-Verbindung und einer Nd-Verbindung beschichtet waren, erhalten wurden. In den Goethitpartikeln betrug der Co-Gehalt 4,0 Atom-%, der

Al-Gehalt betrug 7,0 Atom-% und der Nd-Gehalt betrug 2,2 Atom-%, jeweils bezogen auf Gesamt-Fe.

400 g der erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel, die mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichtet waren, wurden an Luft auf 750°C erhitzt und nadelförmige Hämatitpartikel erhalten, die mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichtet waren.

Die erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,26 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000), ein Seitenverhältnis von 12,7, eine spezifische BET-Oberfläche von 43,1 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,23). Die Röntgenkristallitgröße D₁₀₄ betrug 13,1 nm, D₁₁₀ betrug 25,6 nm und das Verhältnis D₁₀₄/D₁₁₀ betrug 0,51. In den Hämatitpartikeln betrug der Co-Gehalt 4,0 Atom-%, der Al-Gehalt 7,0 Atom-% und der Nd-Gehalt 2,2 Atom-%, jeweils bezogen auf Gesamt-Fe.

BEISPIEL 3

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

100 g der in Beispiel 2 erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel, die mit der Al- und der Nd-Verbindung beschichtet waren, wurden in einen Festbettreaktor mit 72 mm Innendurchmesser gegeben und H₂-Gas in den Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 35 u/min eingeleitet, so daß die Hämatitpartikel bei 500°C reduziert wurden.

Zunächst wurde nur Stickstoffgas in den Reaktor eingeleitet, um eine rasche Oxidation der durch die Reduktion erhaltenen, Co, Al und Nd enthaltenden magnetischen Eisenlegierungspartikel zu vermeiden. Danach wurde ein Gasgemisch aus Stickstoffgas und einer sehr kleinen Menge Luft eingeleitet und der Luftanteil allmählich im Lauf der Zeit erhöht, so daß auf den Oberflächen eine stabile Oxidschicht gebildet wurde.

Die erhaltenen Co, Al und Nd enthaltenden magnetischen Eisenlegierungspartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,17 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000) gemäß Fig. 3), ein Seitenverhältnis von 10, eine spezifische BET-Oberfläche von 43 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,25. Die Röntgenkristallitgröße D₁₁₀ betrug 16,2 nm. Die Partikel hatten eine nadelförmige Gestalt und eine enge Partikelgrößenverteilung und beinhalteten wenig Dendriten. In den Partikeln betrug der Co-Gehalt 4,0 Atom-%, der Al-Gehalt betrug 7,0 Atom-% und der Nd-Gehalt 2,2 Atom-%, jeweils bezogen auf Gesamt-Fe. Die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel waren wie folgt: Die Koerzitivkraft (H_c) betrug 1730 Oe, die Sättigungsmagnetisierung (σ_s) betrug 147,3 emu/g und die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,510. Als unter Verwendung der erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel eine Folie hergestellt wurde, betrug die Koerzitivkraft (H_c) 1780 Oe, die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,858 und die S.F.D. betrug 0,443.

BEISPIELE 4 BIS 8, VERGLEICHBSBEISPIEL 1

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

Nadelförmige Goethitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Bedingungen zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime wie in Tabelle 1 und die Bedingungen zur Züchtung des Goethits wie in Tabelle 2 gezeigt variiert wurden. Verschiedene Eigenschaften der entnommenen Goethitkristallkeime werden in Tabelle 3 angegeben und verschiedene Eigenschaften der hergestellten nadelförmigen Goethitpartikel zeigt ebenfalls Tabelle 3.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

Goethitpartikel, enthaltend Co, wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die Goethitkristallkeime von Beispiel 1. Die erhaltenen Partikel wurden filtriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und durch eine Walze zermahlen, wodurch Goethitpartikel erhalten wurden.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

Goethitpartikel, enthaltend Co und Al, wurden in der gleichen Weise wie die Goethitkristallkeime von Beispiel 1 hergestellt, außer daß eine wäßrige Natriumaluminatlösung vorab zum wäßrigen Eisensulfat gegeben wurde. Die erhaltenen Partikel wurden filtriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und mit einer Walze zermahlen und dadurch Goethitpartikel erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 4

Goethitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie die Goethitkristallkeime von Beispiel 1 erhalten, außer daß eine wäßrige Natriumaluminatlösung zu der Suspension gegeben wurde, als der Oxidationsgrad 40% betrug. Die erhaltenen Partikel wurden abfiltriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und durch eine Walze zermahlen und dadurch Goethitpartikel erhalten. Nachdem eine kleine Menge der Aufschlammung direkt vor der Zugabe des wäßrigen Natriumaluminats entnommen wurde und die Lösung und der erhaltene Feststoff durch Filtration getrennt wurden, wurde der Co-Gehalt in der Lösung analysiert. Als Ergebnis wurden 3,3% der Co-Ionen, bezogen auf das zugegebene Co in der Lösung, nachgewiesen.

BEISPIELE 9 BIS 13, VERGLEICHBSBEISPIELE 5 BIS 8

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

5 Nadelförmige Hämatitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, außer daß die Art der nadelförmigen Goethitpartikel als Vorläufer, die Art und Menge des Beschichtungsmaterials, das als das Anti-Sintermittel verwendet wurde, und die Dehydratisierungstemperatur variiert wurden.

10 Magnetische Eisenlegierungspartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, außer daß die Art der Partikel als Vorläuferpartikel und die Temperatur zur Hitzebehandlung für die Reduktion variiert wurden. Die Herstellungsbedingungen und verschiedene Eigenschaften der erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel werden in den Tabellen 4 bzw. 5 gezeigt.

BEISPIEL 14

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

15 Eine Mischlösung wurde in einem Reaktionsgefäß hergestellt, in das N_2 -Gas eingeleitet wurde, um so eine nicht-oxidierende Atmosphäre zu bilden, indem man 32,0 l 0,374 N wäßrige Natronlauge (NaOH entsprechend 33,3 mol-%, bezogen auf die Alkalimischung) zu 3,7 l 6,5 N wäßriger Na_2CO_3 -Lösung gab. 13,3 l wäßrige Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf das Eisensulfat) wurden dann zu der Mischlösung gegeben und die Temperatur der erhaltenen Suspension auf 47°C erhöht und bei der gleichen Temperatur 130 Minuten gehalten. Danach wurden 396 g Kobaltsulfat (7 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe im Verfahren der Herstellung der Kristallkeime, und 4,7 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe im Verfahren der Herstellung der Kristallkeime und im Prozeß der Wachstumsreaktion), das in 1 l gereinigtem Wasser gelöst worden war, zu der Suspension gegeben und die Suspension gerührt und gemischt. Nach Alterung der Suspension durch Halten bei pH 9,5 in nicht-oxidierender Atmosphäre während 170 Minuten wurde Luft 6,0 Stunden lang in die Suspension mit einer Geschwindigkeit von 70 u/min bei 47°C eingeleitet und dadurch nadelförmige Goethitkristallkeime hergestellt.

20 Ein Teil der Aufschlämmung, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthielt, wurde zur Messung entnommen. Die durch Filtration, Waschen mit gereinigtem Wasser und Trocknung bei einer Temperatur von 120°C erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,27 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 13 und eine spezifische BET-Oberfläche von 81 m²/g. Keine Dendriten waren in den Partikeln enthalten, und die Partikelgrößenverteilung war eng. Nachdem die nadelförmigen Goethitkristallkeime der Aufschlämmung durch Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt worden waren, wurde der Co-Gehalt in der Lösung analysiert. Als Ergebnis wurden im Filtrat keine Co-Ionen detektiert. Außerdem enthielten die nadelförmigen Goethitkristallkeime 7 Atom-% (entsprechend 4,7 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln nach der Wachstumsreaktion) Co, berechnet als Co und bezogen auf das Gesamt-Fe in den Kristallkeimen. Das heißt, 100% der zugegebenen Co-Ionen wurden adsorbiert.

25 Eine Mischlösung wurde in einem Reaktionsbehälter hergestellt, in den N_2 -Gas eingeleitet wurde, um so eine nicht-oxidierende Atmosphäre zu bilden, indem man 2,0 l einer 3,0 N Natronlauge (der Anteil von NaOH beträgt 33,3 mol-%, bezogen auf die Alkalimischung) zu 1,85 l einer 6,5 N wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung gab. Die Mischlösung und 6,66 l wäßrige Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf Eisensulfat), wurden zu der Suspension, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthielt, gegeben und die Temperatur der resultierenden Suspension auf 47°C erhöht und bei der gleichen Temperatur 20 Minuten gehalten. Bei einem pH von 9,6 (der pH-Unterschied zwischen dem Verfahren zur Herstellung der Goethitkristallkeime und diesem Verfahren beträgt 0,1) wurden 483 g (entsprechend 6,0 Atom-%, berechnet als Al, bezogen auf das Gesamt-Fe) Natriumaluminat (Al_2O_3 -Gehalt 19 Gew.%) zu der resultierenden Suspension gegeben. Die Suspension wurde gerührt, gemischt und gealtert. Danach wurde Luft in die Suspension 2,0 Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von 150 u/min bei 50°C eingeleitet und dadurch der Goethit zum Wachsen gebracht (gezüchtet).

30 Nach Beendigung der Wachstumsreaktion wurden die Partikel abfiltriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und durch eine Walze zermahlen. Die erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,28 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 13,5, eine spezifische BET-Oberfläche von 95 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,22. Keine Dendriten waren in den Partikeln enthalten und die Partikelgrößenverteilung war eng. Die Goethitpartikel enthielten 4,7 Atom-% Co (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe, und 6,0 Atom-% Al (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe.

BEISPIEL 15

Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln

35 Der in Beispiel 14 erhaltene Kuchen, der 2500 g (25,1 mol, berechnet als Fe) nadelförmige Goethitpartikel enthielt, wurde in 40 l Wasser suspendiert. Der pH der Suspension betrug 7,9. Danach wurden 281,5 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ entsprechend 3,0 Atom-%, berechnet als Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln zu der Suspension gegeben. Nachdem die Suspension 10 Minuten gerührt wurde, wurden außerdem 375,5 ml (entsprechend 3,0 Atom-%, berechnet als Nd, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln)

einer wäßrigen Neodymnitratlösung mit einer Konzentration von 2 mol/l zu der Suspension gegeben und die Suspensi n 10 Minuten gerührt.

Der pH der Suspension wurde durch Zugabe von Natronlauge auf 9,5 eingestellt und gereinigtes Wasser zugegeben, bis die Gesamtmenge der Suspensi n 50 l betrug. Nach 10-minütigem Rühren der Suspension wurde sie durch eine Filterpresse filtriert. Das erhaltene Material wurde mit gereinigtem Wasser gewaschen, durch ein Körnungssieb mit 4 mm-Maschen gesiebt und bei einer Temperatur von 120° C getrocknet, so daß Goethitpartikel erhalten wurden, die mit einer Al-Verbindung und einer Nd-Verbindung beschichtet waren. In den Goethitpartikeln betrug der Co-Gehalt 4,7 Atom-%, der Al-Gehalt betrug 9,0 Atom-% und der Nd-Gehalt betrug 3,0 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe.

400 g der erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel, die mit der Al- und der Nd-Verbindung beschichtet waren, wurden an Luft auf 770° C erhitzt und nadelförmige Hämatitpartikel, die mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichtet waren, erhalten.

Die erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,25 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 12,6, eine spezifische BET-Oberfläche von 41,1 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,25. Die Röntgenkristallitgröße D₁₀₄ betrug 12,8 nm, D₁₁₀ betrug 25,7 nm und das Verhältnis D₁₀₄/D₁₁₀ betrug 0,50. In den Hämatitpartikeln betrug der Co-Gehalt 4,7 Atom-%, der Al-Gehalt 9,0 Atom-% und der Nd-Gehalt 3,0 Atom-%, jeweils bezogen auf Gesamt-Fe.

BEISPIEL 16

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

100 g der in Beispiel 15 erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel, die mit der Al- und der Nd-Verbindung beschichtet waren, wurden in einen Festbettreaktor mit 72 mm Innendurchmesser gegeben und H₂-Gas in den Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 35 u/min eingeleitet, so daß die Hämatitpartikel bei 500° C reduziert wurden.

Zunächst wurde nur Stickstoffgas in den Reaktor eingeleitet, um so die rasche Oxidation der durch die Reduktion erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel, die außerdem Co, Al und Nd enthielten, zu verhindern, danach wurde ein Gasgemisch aus Stickstoffgas und einer kleinen Menge Luft eingeleitet, wobei der Luftanteil allmählich im Verlauf der Zeit erhöht wurde, so daß eine stabile Oxidschicht auf den Oberflächen gebildet wurde.

Die erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel, die außerdem Co, Al und Nd enthielten, hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,17 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 10,5, eine spezifische BET-Oberfläche von 43,8 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,27. Die Röntgenkristallitgröße D₁₁₀ betrug 15,5 nm. Die Partikel hatten eine nadelförmige Form und eine enge Partikelgrößenverteilung und enthielten wenige Dendriten. In den Partikeln betrug der Co-Gehalt 4,7 Atom-%, der Al-Gehalt 9,0 Atom-% und der Nd-Gehalt 3,0 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe. Die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel waren wie folgt: Die Koerzitivkraft (H_c) betrug 1680 Oe, die Sättigungsmagnetisierung (σ_s) betrug 144,9 emu/g und die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,518. Als unter Verwendung der erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel eine Folie hergestellt wurde, betrug die Koerzitivkraft (H_c) 1610 Oe, die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,855 und die S.F.D. betrug 0,450.

BEISPIELE 17 BIS 23, VERGLEICHBSBEISPIELE 9 BIS 13

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

Nadelförmige Goethitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 14 hergestellt, außer daß die Bedingungen zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen wie in Tabelle 6 gezeigt variiert wurden und die Bedingungen für das Goethitwachstum wie in Tabelle 8 gezeigt variiert wurden. Verschiedene Eigenschaften der entnommenen Goethitkristallkeime werden in Tabelle 7 gezeigt und verschiedene Eigenschaften der hergestellten nadelförmigen Goethitpartikel werden in Tabelle 9 gezeigt.

BEISPIELE 24 BIS 30, VERGLEICHBSBEISPIELE 14 BIS 18

Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln

Nadelförmige Hämatitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15 hergestellt, außer daß die Art der nadelförmigen Goethitpartikel als Vorläufer, die Art und Menge des als Anti-Sintermittel verwendeten Beschichtungsmaterials, die Dehydratisierungstemperatur und die anschließende Erwärmungstemperatur variiert wurden. Die wesentlichen Herstellungsbedingungen und verschiedene Eigenschaften der erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel werden in Tabelle 10 gezeigt.

Die Beziehung zwischen dem Gehalt x (Atom-%) eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe, und das Verhältnis D₁₀₄/D₁₁₀ der Röntgenkristallitgröße in den in Beispielen 15 und 24 bis 30 und den Vergleichsbeispielen 14 bis 18 erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikeln wird in Fig. 11 gezeigt. Das Zeichensymbol "o" bedeutet Beispiel und "Δ" bedeutet Vergleichsbeispiel. Die Gerade (A) zeigt daß D₁₀₄/D₁₁₀ = 0,500 - 0,03 x x im Fall daß 0,5 ≤ x ≤ 10, und die Gerade (A') zeigt, daß D₁₀₄/D₁₁₀ = 0,20 im Fall, daß 10 ≤ x ≤ 15. Die Gerade (B) zeigt, daß D₁₀₄/D₁₁₀ = 0,665 - 0,03 x x wenn 0,5 ≤ x ≤ 10, und die Gerade (B') zeigt, daß D₁₀₄/D₁₁₀ = 0,365,

5 w mit $10 \leq x \leq 15$.

Das Verhältnis D_{104}/D_{110} der Röntgenkristallitgrößen der erfindungsgemäßen nadelförmigen Hämatitpartikel liegt im Bereich von 0,20 bis 0,65, vorzugsweise im Bereich, der durch die Geraden A, A', x = 15, B', B und x = 0 eingeschlossen wird.

BEISPIELE 31 BIS 37, VERGLEICHBSBEISPIELE 19 BIS 23

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

10 Magnetische Eisenlegierungspartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 16 hergestellt, außer daß die Art der als Vorläuferpartikel verwendeten Partikel und die Temperatur zur Hitzebehandlung zur Reduktion variiert wurden. Die Bedingungen zur Reduktion und verschiedene Eigenschaften der erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel werden in Tabelle 11 gezeigt.

BEISPIEL 38

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

20 Eine Mischlösung wurde in einem Reaktionsbehälter zubereitet, in den N_2 -Gas eingeleitet wurde, um so eine nicht-oxidierende Atmosphäre zu bilden, indem man 32,0 l einer 0,374 N Natronlauge (der NaOH-Anteil beträgt 33,3 mol-%, bezogen auf die Alkalimischung), zu 3,7 l einer 6,5 N wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung gab. 133 l einer wäßrigen Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf das Eisensulfat) wurden dann zu der Mischlösung gegeben und die Temperatur der erhaltenen Suspension auf 47°C erhöht und bei der gleichen Temperatur 120 Minuten gehalten. Danach wurden 311 g 25 Kobaltsulfat (5,5 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime, und 3,67 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime und dem Prozeß der Wachstumsreaktion), das in 1 l gereinigtem Wasser gelöst war, zu der Suspension gegeben und die Suspension gerührt und gemischt. Nach Alterung der Suspension durch Halten bei pH 9,5 in nicht-oxidierender Atmosphäre während 180 Minuten wurde Luft in die Suspension 6,0 Stunden mit 30 einer Geschwindigkeit von 70 l/min bei 47°C eingeleitet und so nadelförmige Goethitkristallkeime hergestellt.

Ein Teil der Aufschlämmung, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime enthielt, wurde zur Messung entnommen. Die durch Filtration, Waschen mit gereinigtem Wasser und Trocknung bei einer Temperatur von 120°C erhaltenen nadelförmigen Goethitkristallkeime hatten einen mittleren Axialdurchmesser von 0,30 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 13,3 und eine spezifische BET-Oberfläche von 80,2 m²/g. Keine Dendriten waren in den Partikeln enthalten und die Partikelgrößenverteilung war eng. Nachdem die nadelförmigen Goethitkristallkeime der Aufschlämmung durch Fest-Flüssig-Trennung abgetrennt worden waren, wurde der Co-Gehalt in der Lösung analysiert. Als Ergebnisse wurden keine Co-Ionen im Filtrat detektiert. Außerdem enthielten die nadelförmigen Goethitkristallkeime 5,5 Atom-% (entsprechend 3,7 Atom-%, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln nach der Wachstumsreaktion) Co, berechnet als Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Kristallkeimen. Das heißt, 100% 40 der zugegebenen Co-Ionen waren adsorbiert.

Eine Mischlösung wurde im Reaktionsbehälter zubereitet, in den N_2 -Gas eingeleitet wurde, so daß eine nichtoxidierende Atmosphäre gebildet wurde, indem man 2,0 l einer 3,0 N Natronlauge (NaOH entspricht 33,3 mol-%, bezogen auf die Alkalimischung) zu 1,85 l 6,5 N wäßriger Na_2CO_3 -Lösung gab. Die Mischlösung und 45 6,66 l wäßrige Eisensulfatlösung, enthaltend 1,5 mol/l Fe^{2+} (die wäßrige Alkalilösung entspricht 1,5 Äquivalenten, bezogen auf das Eisensulfat) wurden zu der Suspension, die die nadelförmigen Goethitkristallkeime und 225 ml (entsprechend 1,5 Atom-%, berechnet als Nd, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln) einer wäßrigen Neodymnitratlösung mit einer Konzentration von 2,0 mol/l gegeben und die Temperatur der resultierenden Suspension auf 47°C erhöht und bei der gleichen Temperatur 20 Minuten gehalten. Bei einem pH von 9,5 50 (der pH-Unterschied zwischen dem Verfahren zur Herstellung der Goethitkristallkeime und diesem Verfahren ist 0) wurden 403 g (entsprechend 5,0 Atom-%, berechnet als Al, bezogen auf das Gesamt-Fe) Natriumaluminat (Al_2O_3 -Gehalt 19 Gew.%) zu der resultierenden Suspension gegeben. Die Suspension wurde gerührt, gemischt und gealtert. Danach wurde Luft in die Suspension 2,0 Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von 150 l/min bei 50°C eingeleitet und dadurch der Goethit zum Wachsen gebracht.

55 Nach Beendigung der Wachstumsreaktion wurden die Partikel abfiltriert, mit gereinigtem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und durch eine Walze zermahlen. Die erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,31 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 13,6, eine spezifische BET-Oberfläche von 102,0 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,22. Keine Dendriten waren in den Partikeln enthalten und die Partikelgrößenverteilung war eng. Die Goethitpartikel enthielten 3,6 Atom-% Co (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe, und 6,0 Atom-% Al (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe.

BEISPIEL 39

Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln

Der in Beispiel 38 erhaltene Kuchen, der 2500 g (25,1 mol, berechnet als Fe) nadelförmige Goethitpartikel enthielt, wurde in 40 l Wasser suspendiert. Der pH der Suspension betrug 7,9. Nachdem die Suspensi 10 Minu-

ten geführt worden war, wurden 313 ml (entsprechend 2,5 Atom-%, berechnet als Nd, bezogen auf das Gesamt-Fe in den Goethitpartikeln) einer wäßrigen Neodymnitratlösung mit einer Konzentration von 2 mol/l außerdem zu der Suspension gegeben und die Suspension 10 Minuten gerührt.

Der pH der Suspension wurde durch Zugabe von Natronlauge auf 9,5 eingestellt und gereinigtes Wasser zugegeben, bis die Gesamtmenge der Suspension 50 l betrug. Nach 10-minütigem Rühren der Suspension wurde sie durch eine Filterpresse filtriert. Das erhaltene Material wurde mit gereinigtem Wasser gewaschen, durch ein Körnungssieb mit 4 mm Maschenweite passiert und bei einer Temperatur von 120°C getrocknet, so daß Goethitpartikel erhalten wurden, die mit einer Al-Verbindung und einer Nd-Verbindung beschichtet waren. In den Goethitpartikeln betrug der Co-Gehalt 3,6 Atom-%, der Al-Gehalt 5,1 Atom-% und der Nd-Gehalt 2,5 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe.

400 g der erhaltenen, mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichteten nadelförmigen Goethitpartikel wurden an der Luft auf 780°C erhitzt und nadelförmige Hämatitpartikel, die mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichtet waren, erhalten.

Die erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,28 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 12,8, eine spezifische BET-Oberfläche von 36,1 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,24. Die Röntgenkristallitgröße D₁₀₄ betrug 14,5 nm, D₁₁₀ betrug 26,8 nm und das Verhältnis D₁₀₄/D₁₁₀ betrug 0,54. In den Hämatitpartikeln betrug der Co-Gehalt 3,6 Atom-%, der Al-Gehalt 5,1 Atom-% und der Nd-Gehalt 2,5 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe.

BEISPIEL 40

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

100 g der mit der Al-Verbindung und der Nd-Verbindung beschichteten, in Beispiel 39 erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel wurden in einen Festbettreaktor mit 72 mm Innendurchmesser gegeben und H₂-Gas in den Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 35 u/min eingeleitet, so daß die Hämatitpartikel bei 500°C reduziert wurden.

Zuerst wurde nur Stickstoffgas in den Reaktor eingeleitet, um so die rasche Oxidation der magnetischen Eisenlegierungspartikel, die Co, Al und Nd enthielten und durch die Reduktion erhalten worden waren, zu vermeiden. Danach wurde ein Gasgemisch aus Stickstoffgas und einer kleinen Menge Luft eingeleitet, wobei der Luftanteil allmählich im Verlauf der Zeit erhöht wurde, um so eine stabile Oxidschicht auf den Oberflächen zu bilden.

Die erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel, die Co, Al, und Nd enthielten, hatten einen mittleren axialen Durchmesser von 0,18 µm (aus einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (x 30.000)), ein Seitenverhältnis von 10,8, eine spezifische BET-Oberfläche von 40,2 m²/g und eine Partikelgrößenverteilung von 0,26. Die Röntgenkristallitgröße D₁₁₀ betrug 16,0 nm. Die Partikel hatten eine nadelförmige Gestalt und eine enge Partikelgrößenverteilung und enthielten keine Dendriten. In den Partikeln betrug der Co-Gehalt 3,7 Atom-%, der Al-Gehalt 5,0 Atom-% und der Nd-Gehalt 2,5 Atom-%, jeweils bezogen auf das Gesamt-Fe. Die magnetischen Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel waren wie folgt: Die Koerzitivkraft (H_c) betrug 1710 Oe, die Sättigungsmagnetisierung (σ_s) betrug 154,3 emu/g und die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,504. Als unter Verwendung der erhaltenen magnetischen Eisenlegierungspartikel eine Folie hergestellt wurde, betrug die Koerzitivkraft 1640 Oe, die Rechteckigkeit (Br/B_m) betrug 0,860 und die S.F.D. betrug 0,446.

BEISPIELE 41 BIS 46

Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln

Nadelförmige Goethitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 38 hergestellt, außer daß die Bedingungen zur Herstellung der nadelförmigen Goethitkristallkeime, wie in Tabelle 12 gezeigt, variiert wurden und die Bedingungen zum Wachstum des Goethits wie in Tabelle 14 gezeigt variiert wurden. Verschiedene Eigenschaften der entnommenen Goethitkristallkeime werden in Tabelle 13 gezeigt und verschiedene Eigenschaften der erzeugten nadelförmigen Goethitpartikel werden in Tabelle 15 gezeigt.

BEISPIELE 47 BIS 52

Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln

Nadelförmige Hämatitpartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 39 hergestellt, außer daß die Art der nadelförmigen Goethitpartikel als Vorläufer, die Art und Menge des als Anti-Sintermittel verwendeten Beschichtungsmaterials, die Dehydratisierungstemperatur und die anschließende Erwärmungstemperatur variiert wurden. Die wesentlichen Herstellungsbedingungen und verschiedene Eigenschaften der erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel werden in Tabelle 16 gezeigt.

BEISPIELE 54 BIS 58

Herstellung von magnetischen Eisenlegierungspartikeln

Magnetisch Eis nlgierungspartikel wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 40 hergestellt, außer daß die Art der Partikel als Verteilungspartikel und die Temperatur zur Hitzebehandlung für die Reduktion variiert wurden. Die Bedingungen zur Reduktion und verschiedene Eigenschaften der erhaltenen magnetischen Eisnlgierungspartikel werden in Tabelle 17 gezeigt.

TABELLE 1

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|--|------|--|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | | Alkaliverhältnis NaOH/Gesamtalkali (mol-%) | | |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | | |
| Beispiel 4 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 5 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 6 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 7 | Na ₂ CO ₃ | 7,35 | 3,7 | NaOH | 0,3 | 32 | 25,9 | |
| Beispiel 8 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Vergleichsbeispiel 1 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Vergleichsbeispiel 2 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Vergleichsbeispiel 3 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Vergleichsbeispiel 4 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |

FORTSETZUNG TABELLE 1

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | |
|---|------------------------------|----------------------------|-------------------------|--|----------------|--------------------|----------|
| | Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | Äquivalent- verhältnis (Gesamtal- kali/Fe ²⁺) | Alterung | | |
| | Art | Konzentra- tion (mol/l) | Verwendete Menge (g) | | Atmosphäre | Temperatur (°C) | Zeit (h) |
| | | | | | | | |
| Beispiel 4 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 5 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 6 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 7 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 8 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 1 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 2 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 3 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 4 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |

FORTSETZUNG TABELLE 1

| | Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | |
|---------------------------|---|--|--|-----|-----------------------------|
| | Kobaltverbindung | | Temperatur (°C) | pH | Belüftungs- rate (l/min) |
| | Art | Zugegebene Menge (Co/Gesamt-Fe in der Kristall- keimreaktion) (Atom-%) | Zugabezeit nach Beginn der Alterung (min) | | |
| Beispiel 4 | CoSO ₄ | 9 | 90 | 9,5 | 150 |
| Beispiel 5 | CoSO ₄ | 9 | 110 | 9,5 | 150 |
| Beispiel 6 | CoSO ₄ | 6 | 90 | 9,4 | 150 |
| Beispiel 7 | CoSO ₄ | 13 | 110 | 9,4 | 50 |
| Beispiel 8 | CoSO ₄ | 12 | 110 | 9,4 | 100 |
| Vergleichs- beispiel 1 | --- | --- | --- | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 2 | CoSO ₄ | 9 | 90 | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 3 | CoSO ₄ | 9 | 90 | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 4 | CoSO ₄ | 9 | 90 | 9,5 | 150 |

TABELLE 2

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | | | |
|--|---------------------------------|----------------------|------|-------------------------------|----------------------|-----|---|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | | Alkaliverhältnis NaOH/ Gesamtalkali (mol-%) |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | |
| Beispiel 4 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,23 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Beispiel 5 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3,0 | 4,0 | 33,3 |
| Beispiel 6 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,23 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Beispiel 7 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 2,1 | NaOH | 3,0 | 1,5 | 25,9 |
| Beispiel 8 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,23 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 1 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,23 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 3 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 4 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

FORTSETZUNG TABELLE 2

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|---------------------|---------------------------------------|--|--|
| | Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | | Äquivalent- verhältnis (Gesamtalka- li/Fe ²⁺) | Aluminiumverbindung | | | |
| | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Gesamt-Fe- Verhältnis (mol-%) | | Art | Zugegebene Menge Al/Fe (At m-%) | | |
| Beispiel 4 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,7 | 33,3 | 1,5 | Natriumaluminat | 5,0 | | |
| Beispiel 5 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 50 | 1,5 | Natriumaluminat | 5,0 | | |
| Beispiel 6 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,7 | 33,3 | 1,5 | Aluminiumsulfat | 3,0 | | |
| Beispiel 7 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,7 | 33,3 | 1,6 | Aluminiumsulfat | 5,0 | | |
| Beispiel 8 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,7 | 33,3 | 1,5 | Natriumaluminat | 5,0 | | |
| Vergleichs- beispiel 1 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,7 | 33,3 | 1,5 | Natriumaluminat | 5,0 | | |
| Vergleichs- beispiel 2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | |
| Vergleichs- beispiel 3 | --- | --- | --- | --- | --- | Natriumaluminat | 5,0 | | |
| Vergleichs- beispiel 4 | --- | --- | --- | --- | --- | Natriumaluminat | 5,0 | | |

FORTSETZUNG TABELLE 2

| | Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristalle im | | | | |
|---------------------------|---|---|----------------------|-----|-----------------------------|
| | Aluminiumverbindung | | Tempera- tur (°C) | pH | Belüftungs- rate (l/min) |
| | Zugabe- zeit*) | Anwesenheit oder Abwesenheit von Co-Ionen bei der Zugabe | | | |
| Beispiel 4 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 5 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 6 | B | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Beispiel 7 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 8 | B | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 1 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 2 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vergleichs- beispiel 3 | C | Anwesend | --- | --- | --- |
| Vergleichs- beispiel 4 | D | Anwesend | --- | --- | --- |

*) Zeitpunkt der Zugabe der Aluminiumverbindung und Seltenerdverbindung.

A: Zugabe zu der wässrigen Suspension nach der Herstellung der Goethitkristalle

B: Zugabe zu der gemischten Alkalilösung in der Wachstumsreaktion

C: Zugabe zu der wässrigen Eisensalzlösung in den Kristallkeimen

D: Zugabe zu der Reaktion während der Herstellung der Goethitkristalle
(Oxidationsgrad: 40 %)

TABELLE 3

| Eigenschaften der Goethitkristallkeime | | | | | | |
|--|-----------------|-------|---|-----------------------|--|----------------------------------|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (μm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET-Oberflä- che (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/Fe) (Atom-%) |
| Beispiel 4 | Goethitpartikel | Nadel | 0,25 | 12,5 | 81 | 9,1 |
| Beispiel 5 | Goethitpartikel | Nadel | 0,23 | 13,0 | 83 | 9,0 |
| Beispiel 6 | Goethitpartikel | Nadel | 0,24 | 12,8 | 78 | 5,9 |
| Beispiel 7 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,0 | 98 | 13,0 |
| Beispiel 8 | Goethitpartikel | Nadel | 0,15 | 11,5 | 102 | 12,1 |
| Vergleichs- beispiel 1 | Goethitpartikel | Nadel | 0,60 | 9,7 | 57 | --- |
| Vergleichs- beispiel 2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vergleichs- beispiel 3 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Vergleichs- beispiel 4 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

FORTSETZUNG TABELLE 3

| Eigenschaften der Goethitpartikel | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------|---|----------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (μm) | Seiten- verhält- nis | Spezifische BET-Ober- fläche (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/Fe) (Atom-%) | Al-Gehalt (Al/Fe) (Atom-%) | Partikel- größen- verteilung |
| Beispiel 4 | Goethitpartikel | Nadel | 0,26 | 13,5 | 110 | 6,1 | 5,0 | 0,19 |
| Beispiel 5 | Goethitpartikel | Nadel | 0,27 | 13,8 | 106 | 4,6 | 5,0 | 0,20 |
| Beispiel 6 | Goethitpartikel | Nadel | 0,26 | 13,4 | 105 | 3,9 | 3,1 | 0,20 |
| Beispiel 7 | Goethitpartikel | Nadel | 0,23 | 13,0 | 110 | 8,9 | 4,9 | 0,21 |
| Beispiel 8 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 13,0 | 119 | 8,0 | 5,0 | 0,18 |
| Vergleichs- beispiel 1 | Goethitpartikel | Nadel | 0,66 | 10 | 58 | --- | 5,0 | --- |
| Vergleichs- beispiel 2 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 8,5 | 89 | 8,9 | --- | --- |
| Vergleichs- beispiel 3 | Goethitpartikel | Nadel | 0,17 | 6,9 | 113 | 9,0 | 4,9 | --- |
| Vergleichs- beispiel 4 | Goethitpartikel | Nadel | 0,19 | 9,8 | 123 | 9,1 | 5,0 | --- |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABELLE 4

| Herstellung der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | | | | | |
|--|---------------------------|-----|---------------------------|------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| Anti-Sintermittel | | | | | | | |
| Aluminiumverbindung | | | | Neodymverbindung | | Borverbindung | |
| Art | Zugegebene Menge (Atom-%) | Art | Zugegebene Menge (Atom-%) | Art | Zugegebene Menge (Atom-%) | Art | Zugegebene Menge (Atom-%) |
| Beispiel 9 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Beispiel 10 | Aluminiumnitrat | 4,0 | --- | --- | --- | Borsäure | 10,0 |
| Beispiel 11 | Aluminiumnitrat | 5,0 | Neodymnitrat | 2,2 | --- | --- | --- |
| Beispiel 12 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Beispiel 13 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 5 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 6 | Aluminiumnitrat | 9,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 7 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |
| Vergleichsbeispiel 8 | Aluminiumnitrat | 4,0 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | --- | --- |

FORTSETZUNG TABELLE 4

| | Herstellung der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | |
|----------------------|--|------------|----------------------|------------------------------|
| | Hitzebehandlung | | Reduktionsbehandlung | |
| | Temperatur (°C) | Atmosphäre | Temperatur (°C) | Wasserstoffflussrate (ℓ/min) |
| Beispiel 9 | 750 | Luft | 500 | 35 |
| Beispiel 10 | 400 | Luft | 400 | 35 |
| Beispiel 11 | 750 | Luft | 500 | 35 |
| Beispiel 12 | 750 | Luft | 580 | 35 |
| Beispiel 13 | 750 | Luft | 510 | 35 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 750 | Luft | 500 | 35 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 750 | Luft | 500 | 35 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 750 | Luft | 500 | 35 |
| Vergleichsbeispiel 8 | 750 | Luft | 500 | 35 |

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

TABELLE 5

| Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | | | |
|--|---|-----------------------|--|---|------------------------------------|
| | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (μm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET-Oberfläche (m^2/g) | Röntgenkristal- litdurchmesser D_{110} (nm) | Partikel- größenver- teilung |
| Beispiel 9 | 0,16 | 10 | 49,2 | 16,0 | 0,27 |
| Beispiel 10 | 0,16 | 10,5 | 48,5 | 15,8 | 0,28 |
| Beispiel 11 | 0,16 | 10 | 50,1 | 16,2 | 0,27 |
| Beispiel 12 | 0,14 | 9,5 | 51,2 | 15,5 | 0,28 |
| Beispiel 13 | 0,10 | 9,5 | 54,2 | 14,4 | 0,26 |
| Vergleichs- beispiel 5 | 0,34 | 5,5 | 30,1 | 23,0 | --- |
| Vergleichs- beispiel 6 | 0,13 | 8,0 | 51,3 | 15,1 | --- |
| Vergleichs- beispiel 7 | 0,11 | 6,5 | 50,4 | 14,8 | --- |
| Vergleichs- beispiel 8 | 0,12 | 8,5 | 50,4 | 15,0 | --- |

FORTSETZUNG TABELLE 5

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | | | |
|---------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|
| | Co-Gehalt (Co/Fe) (Atom-%) | Al-Gehalt (Al/Fe) (Atom-%) | Nd-Gehalt (Nd/Fe) (Atom-%) | B-Gehalt (B/Fe) (Atom-%) | Koerzitiv- kraft (Oe) | Sättigungs- magnetisie- rung (emu/g) |
| Beispiel 9 | 6,0 | 9,0 | 2,4 | --- | 1720 | 150,4 |
| Beispiel 10 | 4,5 | 8,9 | --- | 9,8 | 1810 | 145,7 |
| Beispiel 11 | 3,9 | 8,0 | 2,2 | --- | 1670 | 142,0 |
| Beispiel 12 | 8,6 | 9,0 | 2,5 | --- | 1830 | 150,2 |
| Beispiel 13 | 8,0 | 8,9 | 2,4 | --- | 1976 | 152,5 |
| Vergleichs- beispiel 5 | --- | 9,0 | 2,5 | --- | 1210 | 171,3 |
| Vergleichs- beispiel 6 | 9,0 | 9,0 | 2,5 | --- | 1410 | 134,5 |
| Vergleichs- beispiel 7 | 9,0 | 9,0 | 2,4 | --- | 1430 | 151,4 |
| Vergleichs- beispiel 8 | 9,0 | 8,9 | 2,5 | --- | 1760 | 150,3 |

FORTSETZUNG TABELLE 5

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | Folieneigenschaften | | |
|----------------------|--|---------------------|------------------------|--------|
| | Rechteckigkeit (σ_r/σ_s) | Koerzitivkraft (Oe) | Rechteckigkeit (Br/Bm) | S.P.D. |
| Beispiel 9 | 0,509 | 1700 | 0,861 | 0,441 |
| Beispiel 10 | 0,510 | 1840 | 0,855 | 0,450 |
| Beispiel 11 | 0,510 | 1665 | 0,850 | 0,450 |
| Beispiel 12 | 0,515 | 1800 | 0,870 | 0,430 |
| Beispiel 13 | 0,523 | 1950 | 0,872 | 0,421 |
| Vergleichsbeispiel 5 | 0,397 | 1250 | 0,731 | 0,705 |
| Vergleichsbeispiel 6 | 0,441 | 1420 | 0,763 | 0,531 |
| Vergleichsbeispiel 7 | 0,450 | 1430 | 0,775 | 0,522 |
| Vergleichsbeispiel 8 | 0,501 | 1730 | 0,835 | 0,501 |

TABELLE 6

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | |
|---|---------------------------------|----------------------|-----|-------------------------------|----------------------|--|------|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | Alkaliverhältnis NaOH/Gesamtalkali (mol-%) | |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (g) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (g) | | |
| Beispiel 17 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Beispiel 18 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Beispiel 19 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Beispiel 20 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Beispiel 21 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,5 | 32 | 40,0 |
| Beispiel 22 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,5 | 32 | 40,0 |
| Beispiel 23 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 9 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 10 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 11 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 12 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,5 | 32 | 40,0 |
| Vergleichsbeispiel 13 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,5 | 32 | 40,0 |

FORTSETZUNG TABELLE 6

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | |
|---|------------------------------|----------------------------|-------------------------|--|----------------|--------------------|----------|
| | Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | Äquivalent- verhältnis (Gesamtal- kali/Fe ²⁺) | Alterung | | |
| | Art | Konzentra- tion (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | Atmosphäre | Temperatur (°C) | Zeit (h) |
| | | | | | | | |
| Beispiel 17 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 18 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 19 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 20 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 21 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 22 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 23 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 9 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 10 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 11 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 12 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |
| Vergleichs- beispiel 13 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |

FORTSETZUNG TABELLE 6

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | |
|---|-------------------|--|--|--------------------|-----|-----------------------------|
| | Kobaltverbindung | | | Temperatur (°C) | pH | Belüftungs- rate (l/min) |
| | Art | Zugegebene Menge (Co/Gesamt-Fe in der Kristall- keimreaktion) (Atom-%) | Zugabezeit nach Beginn der Alterung (min) | | | |
| Beispiel 17 | CoSO ₄ | 6 | 110 | 47 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 18 | CoSO ₄ | 6 | 110 | 47 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 19 | CoSO ₄ | 9 | 180 | 47 | 9,4 | 70 |
| Beispiel 20 | CoSO ₄ | 9 | 180 | 47 | 9,4 | 70 |
| Beispiel 21 | CoSO ₄ | 15 | 210 | 47 | 9,4 | 50 |
| Beispiel 22 | CoSO ₄ | 15 | 210 | 47 | 9,4 | 50 |
| Beispiel 23 | CoSO ₄ | 9 | 180 | 47 | 9,4 | 70 |
| Vergleichs- beispiel 9 | CoSO ₄ | 6 | 110 | 47 | 9,5 | 70 |
| Vergleichs- beispiel 10 | CoSO ₄ | 6 | 110 | 47 | 9,5 | 70 |
| Vergleichs- beispiel 11 | CoSO ₄ | 9 | 180 | 47 | 9,5 | 70 |
| Vergleichs- beispiel 12 | CoSO ₄ | 15 | 210 | 47 | 9,4 | 50 |
| Vergleichs- beispiel 13 | CoSO ₄ | 15 | 210 | 47 | 9,4 | 50 |

TABELLE 7

| Eigenschaften der Goethitkristallkeime | | | | | | |
|--|-----------------|-------|---|-----------------------|--|--|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (μm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET-Oberflä- che (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/Gesamt-Fe im Kristallkeim) (Atom-%) |
| Beispiel 17 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,5 | 75 | 6,0 |
| Beispiel 18 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,5 | 75 | 6,0 |
| Beispiel 19 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,8 | 100 | 8,9 |
| Beispiel 20 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,8 | 100 | 8,9 |
| Beispiel 21 | Goethitpartikel | Nadel | 0,15 | 12,0 | 146 | 14,8 |
| Beispiel 22 | Goethitpartikel | Nadel | 0,15 | 12,0 | 146 | 14,8 |
| Beispiel 23 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,8 | 100 | 8,9 |
| Vergleichs- beispiel 9 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,5 | 75 | 6,0 |
| Vergleichs- beispiel 10 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,5 | 75 | 6,0 |
| Vergleichs- beispiel 11 | Goethitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,8 | 100 | 8,9 |
| Vergleichs- beispiel 12 | Goethitpartikel | Nadel | 0,15 | 12,0 | 146 | 14,8 |
| Vergleichs- beispiel 13 | Goethitpartikel | Nadel | 0,15 | 12,0 | 146 | 14,8 |

TABELLE 8

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | | | |
|--|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|---|------|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | | Alkaliverhältnis NaOH/ Gesamtalkali (mol-%) | |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | |
| Beispiel 17 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Beispiel 18 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Beispiel 19 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3,0 | 4,0 | 33,3 |
| Beispiel 20 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3,0 | 4,0 | 33,3 |
| Beispiel 21 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 2,1 | NaOH | 3,0 | 1,5 | 25,9 |
| Beispiel 22 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 2,1 | NaOH | 3,0 | 1,5 | 25,9 |
| Beispiel 23 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3,0 | 4,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 9 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 10 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3,0 | 2,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 11 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3,0 | 4,0 | 33,3 |
| Vergleichsbeispiel 12 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 2,1 | NaOH | 3,0 | 1,5 | 25,9 |
| Vergleichsbeispiel 13 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 2,1 | NaOH | 3,0 | 1,5 | 25,9 |

FORTSETZUNG TABELLE 8

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | |
|--|------------------------------|--------------------------|-------------------------|--|--------------------------|
| | Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | Äquivalent- verhältnis (Gesamtalka- li/Fe ²⁺) | Aluminium- verbindung |
| | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (g) | | |
| Beispiel 17 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Beispiel 18 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Beispiel 19 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 50 | Aluminiumsulfat |
| Beispiel 20 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 50 | Aluminiumsulfat |
| Beispiel 21 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Beispiel 22 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Beispiel 23 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 50 | Natriumaluminat |
| Vergleichs- beispiel 9 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Vergleichs- beispiel 10 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Vergleichs- beispiel 11 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 50 | Aluminiumnitrat |
| Vergleichs- beispiel 12 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |
| Vergleichs- beispiel 13 | FeSO ₄ | 1,5 | 6,66 | 33,3 | Natriumaluminat |

FORTSETZUNG TABELLE 8

| | Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | |
|----------------------------|--|-------------------|---|----------------------|-----|-----------------------------|
| | Aluminiumverbindung | | | Tempera- tur (°C) | pH | Belüftungs- rate (l/min) |
| | Zugegebene Menge Al/Fe (Atom-%) | Zugabe- zeit*) | Anwesenheit oder Abwesenheit von Co-Ionen bei der Zugabe | | | |
| Beispiel 17 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 18 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 19 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Beispiel 20 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Beispiel 21 | 7,0 | B | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 22 | 7,0 | B | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Beispiel 23 | 6,0 | B | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 9 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 10 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 11 | 6,0 | A | Abwesend | 47 | 9,5 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 12 | 7,0 | B | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |
| Vergleichs- beispiel 13 | 7,0 | B | Abwesend | 47 | 9,6 | 150 |

*) Zeitpunkt der Zugabe der Aluminiumverbindung und Seltenerdverbindung.

A: Zugabe zu der Suspension nach der Herstellung der Goethitkristallkeime

B: Zugabe zu der gemischten Alkalilösung in der Wachstumsreaktion

TABELLE 9

| Eigenschaften der Goethitpartikel | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------|--|----------------------------|---|--|--|------------------------------------|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (µm) | Seiten- verhält- nis | Spezifische BET-Ober- fläche (m ² /g) | Co-Gehalt (Co/Gesamt- Fe im Kri- stallkeim) (Atom-%) | Al-Gehalt (Al/Gesamt- -Fe) (Atom-%) | Partikel- größen- verteilung |
| Beispiel 17 | Goethitpartikel | Nadel | 0,33 | 14,0 | 90 | 3,9 | 6,0 | 0,23 |
| Beispiel 18 | Goethitpartikel | Nadel | 0,33 | 14,0 | 90 | 3,9 | 6,0 | 0,23 |
| Beispiel 19 | Goethitpartikel | Nadel | 0,22 | 13,2 | 118 | 6,0 | 5,9 | 0,20 |
| Beispiel 20 | Goethitpartikel | Nadel | 0,22 | 13,2 | 118 | 6,0 | 5,9 | 0,20 |
| Beispiel 21 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 13,0 | 160 | 9,9 | 7,0 | 0,18 |
| Beispiel 22 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 13,0 | 160 | 9,9 | 7,0 | 0,18 |
| Beispiel 23 | Goethitpartikel | Nadel | 0,22 | 13,2 | 118 | 6,0 | 5,9 | 0,20 |
| Vergleichs- beispiel 9 | Goethitpartikel | Nadel | 0,33 | 14,0 | 90 | 3,9 | 6,0 | --- |
| Vergleichs- beispiel 10 | Goethitpartikel | Nadel | 0,33 | 14,0 | 90 | 3,9 | 6,0 | --- |
| Vergleichs- beispiel 11 | Goethitpartikel | Nadel | 0,22 | 13,2 | 118 | 6,0 | 5,9 | --- |
| Vergleichs- beispiel 12 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 13,0 | 160 | 9,9 | 7,0 | --- |
| Vergleichs- beispiel 13 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 13,0 | 160 | 9,9 | 7,0 | --- |

TABELLE 10

| Herstellung der Hämatitpartikel | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------|---------------------------------|-----------------|-----------------|--|
| Anti-Sintermittel | | | | | | |
| Seltenerdverbindung (Ln) | | | Andere Verbindung (Me) | | Wärmebehandlung | |
| Art | Zugegebene Menge Ln/Fe (Atom-%) | Art | Zugegebene Menge Me/Fe (Atom-%) | Temperatur (°C) | Atmosphäre | |
| Beispiel 24 | Neodymnitrat | Nd 1,5 | --- | 790 | Luft | |
| Beispiel 25 | Neodymnitrat | Nd 1,5 | Aluminiumnitrat | 810 | Luft | |
| Beispiel 26 | Neodymnitrat | Nd 4,0 | Aluminiumnitrat | 740 | Luft | |
| Beispiel 27 | Neodymnitrat | Nd 2,0 | Aluminiumnitrat | 740 | Luft | |
| Beispiel 28 | Neodymnitrat | Nd 6,0 | --- | 700 | Luft | |
| Beispiel 29 | Neodymnitrat | Nd 12,0 | --- | 700 | Luft | |
| Beispiel 30 | Yttriumnitrat | Y 4,0 | Aluminiumnitrat | 740 | Luft | |
| Vergleichs- beispiel 14 | --- | --- | Aluminiumnitrat | 810 | Luft | |
| Vergleichs- beispiel 15 | --- | --- | Aluminiumnitrat Borsäure | 810 | Luft | |
| Vergleichs- beispiel 16 | Neodymnitrat | Nd 2,0 | Aluminiumnitrat | 870 | Luft | |
| Vergleichs- beispiel 17 | Neodymnitrat | Nd 6,0 | --- | 300 | Luft | |
| Vergleichs- beispiel 18 | Neodymnitrat | Nd 20,0 | --- | 700 | Luft | |

FORTSETZUNG TABELLE 10

| Eigenschaften der Hämatitpartikel | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|-------|--|-----------------------|--|--|
| | Art | Form | Mittlerer Haupt- achsendurchmesser (μm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET-Ober- fläche (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/Gesamt- Fe) (Atom-%) |
| Beispiel 24 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,30 | 13,0 | 36,2 | 4,0 |
| Beispiel 25 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,30 | 13,0 | 40,2 | 3,9 |
| Beispiel 26 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,1 | 58,2 | 6,1 |
| Beispiel 27 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,0 | 54,9 | 5,9 |
| Beispiel 28 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,15 | 11,7 | 51,1 | 10,0 |
| Beispiel 29 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,15 | 11,8 | 67,2 | 10,0 |
| Beispiel 30 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,20 | 12,0 | 61,5 | 6,0 |
| Vergleichs- beispiel 14 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,27 | 12,2 | 38,8 | 4,0 |
| Vergleichs- beispiel 15 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,28 | 12,7 | 41,3 | 4,0 |
| Vergleichs- beispiel 16 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,18 | 9,3 | 35,2 | 6,0 |
| Vergleichs- beispiel 17 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,15 | 12,0 | 53,4 | 10,0 |
| Vergleichs- beispiel 18 | Hämatitpartikel | Nadel | 0,15 | 11,8 | 84,4 | 10,0 |

FORTSETZUNG TABELLE 10

| Eigenschaften der Hämatitpartikel | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|------------------------------------|
| | Al-Gehalt Al/Gesamt-Fe (Atom-%) | Seltenerd- element- gehalt Ln/Gesamt- Fe (Atom-%) | Gehalt an anderen Elementen Me/Ge- samt-Fe (Atom-%) | Röntgenkristalldurchmesser D ₁₀₄ nm, D ₁₁₀ (nm) D ₁₀₄ /D ₁₁₀ | Partikel- größenver- teilung |
| Beispiel 24 | 6,0 | Nd 1,5 | --- | 15,1, 26,9 0,56 | 0,27 |
| Beispiel 25 | 10,0 | Nd 1,5 | --- | 14,4, 26,1 0,55 | 0,27 |
| Beispiel 26 | 8,1 | Nd 4,0 | --- | 10,0, 21,9 0,46 | 0,24 |
| Beispiel 27 | 8,0 | Nd 2,0 | --- | 11,5, 22,0 0,52 | 0,24 |
| Beispiel 28 | 7,0 | Nd 6,0 | --- | 9,2, 21,9 0,42 | 0,22 |
| Beispiel 29 | 7,0 | Nd 11,9 | --- | 5,0, 21,7 0,23 | 0,22 |
| Beispiel 30 | 8,0 | Y 4,0 | --- | 10,3, 21,1 0,49 | 0,24 |
| Vergleichs- beispiel 14 | 8,1 | --- | --- | 18,3, 26,2 0,70 | --- |
| Vergleichs- beispiel 15 | 10,0 | --- | B 5,7 | 15,3, 26,0 0,60 | --- |
| Vergleichs- beispiel 16 | 8,0 | Nd 2,0 | --- | 15,4, 26,0 0,68 | --- |
| Vergleichs- beispiel 17 | 7,0 | Nd 6,1 | --- | 3,3, 21,0 0,15 | --- |
| Vergleichs- beispiel 18 | 7,0 | Nd 19,5 | --- | 4,5, 21,0 0,21 | --- |

TABELLE 11

| | Reduktionsbehandlung | | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | |
|----------------------------|----------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|---|--|
| | Temperatur (°C) | Wasserstoff- flussrate (l/min) | Mittlerer Haupt- achsendurchmesser (µm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET- Oberfläche (m ² /g) | Röntgenkristal- litdurchmesser D ₁₁₀ (nm) |
| Beispiel 31 | 500 | 35 | 0,19 | 11 | 40,0 | 15,5 |
| Beispiel 32 | 500 | 35 | 0,19 | 11 | 50,8 | 15,2 |
| Beispiel 33 | 450 | 35 | 0,14 | 9,5 | 52,6 | 12,5 |
| Beispiel 34 | 450 | 35 | 0,14 | 9,5 | 50,1 | 13,1 |
| Beispiel 35 | 500 | 35 | 0,10 | 9,1 | 54,0 | 15,9 |
| Beispiel 36 | 500 | 35 | 0,09 | 9,0 | 60,0 | 14,7 |
| Beispiel 37 | 450 | 35 | 0,14 | 9,5 | 55,3 | 12,5 |
| Vergleichs- beispiel 19 | 500 | 35 | 0,17 | 9,5 | 46,3 | 16,8 |
| Vergleichs- beispiel 20 | 500 | 35 | 0,18 | 10,0 | 50,6 | 15,0 |
| Vergleichs- beispiel 21 | 450 | 35 | 0,13 | 7,8 | 36,4 | 14,9 |
| Vergleichs- beispiel 22 | 500 | 35 | 0,09 | 8,9 | 59,2 | 16,5 |
| Vergleichs- beispiel 23 | 500 | 35 | 0,10 | 8,5 | 67,2 | 13,9 |

FORTSETZUNG TABELLE 11

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | | | | |
|----------------------------|--|---------------------------------------|---|---|--------------------------|---|------------------------------------|
| | Co-Gehalt Co/Gesamt-Fe (Atom-%) | Al-Gehalt Al/Gesamt-Fe (Atom-%) | Seltenerd- elementgehalt In/Gesamt-Fe (Atom-%) | Gehalt an an- deren Elemen- ten Me/Gesamt- Fe (Atom-%) | Koerzitiv- kraft (Oe) | Sättigungs- magnetisie- rung (emu/g) | Partikel- größenver- teilung |
| Beispiel 31 | 3,9 | 5,9 | Nd 1,5 | --- | 1680 | 150,7 | 0,28 |
| Beispiel 32 | 3,9 | 10,1 | Nd 1,5 | --- | 1560 | 147,2 | 0,28 |
| Beispiel 33 | 6,0 | 8,0 | Nd 4,0 | --- | 1830 | 135,0 | 0,26 |
| Beispiel 34 | 5,9 | 7,9 | Nd 2,1 | --- | 1870 | 139,1 | 0,25 |
| Beispiel 35 | 10,2 | 7,1 | Nd 6,0 | --- | 1940 | 147,4 | 0,23 |
| Beispiel 36 | 10,0 | 7,0 | Nd 12,0 | --- | 1930 | 131,3 | 0,23 |
| Beispiel 37 | 5,9 | 8,0 | Y 4,0 | --- | 1830 | 135,4 | 0,25 |
| Vergleichs- beispiel 19 | 4,1 | 8,0 | --- | --- | 1470 | 153,7 | --- |
| Vergleichs- beispiel 20 | 4,0 | 10,0 | --- | B 5,7 | 1580 | 148,5 | --- |
| Vergleichs- beispiel 21 | 6,0 | 8,0 | Nd 2,0 | --- | 1720 | 145,3 | --- |
| Vergleichs- beispiel 22 | 10,1 | 7,0 | Nd 6,1 | --- | 1850 | 142,1 | --- |
| Vergleichs- beispiel 23 | 10,1 | 7,0 | Nd 19,5 | --- | 1920 | 108,2 | --- |

FORTSETZUNG TABELLE 11

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | Follieneigenschaften | | |
|-----------------------|--|---------------------|----------------------|--------|--|
| | Rechteckigkeit σ_r/σ_s | Koerzitivkraft (Oe) | Rechteckigkeit Br/Bm | S.F.D. | |
| Beispiel 31 | 0,526 | 1600 | 0,850 | 0,468 | |
| Beispiel 32 | 0,506 | 1470 | 0,853 | 0,462 | |
| Beispiel 33 | 0,529 | 1820 | 0,862 | 0,422 | |
| Beispiel 34 | 0,530 | 1850 | 0,854 | 0,444 | |
| Beispiel 35 | 0,522 | 1930 | 0,872 | 0,419 | |
| Beispiel 36 | 0,520 | 1900 | 0,864 | 0,410 | |
| Beispiel 37 | 0,525 | 1820 | 0,840 | 0,431 | |
| Vergleichsbeispiel 19 | 0,481 | 1330 | 0,776 | 0,651 | |
| Vergleichsbeispiel 20 | 0,494 | 1460 | 0,836 | 0,554 | |
| Vergleichsbeispiel 21 | 0,476 | 1720 | 0,743 | 0,688 | |
| Vergleichsbeispiel 22 | 0,503 | 1820 | 0,822 | 0,557 | |
| Vergleichsbeispiel 23 | 0,518 | 1900 | 0,851 | 0,410 | |

TABELLE 12

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | |
|---|-----------------------|----------------------|------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|--|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | Alkaliinhalt | |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | nis NaOH/Gesamtalkali (mol-%) | |
| Beispiel 41 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 42 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,50 | 32 | 40,0 | |
| Beispiel 43 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 44 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 45 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |
| Beispiel 46 Na_2CO_3 | 6,5 | 3,7 | NaOH | 0,374 | 32 | 33,3 | |

FORTSETZUNG TABELLE 12

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | | | |
|---|------------------------------|----------------------------|-------------------------|--|----------------|--------------------|----------|
| | Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | Äquivalent- verhältnis (Gesamtal- kali/Fe ²⁺) | Alterung | | |
| | Art | Konzentra- tion (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | Atmosphäre | Temperatur (°C) | Zeit (h) |
| | | | | | | | |
| Beispiel 41 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 42 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,6 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 43 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 44 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 50 | 5 |
| Beispiel 45 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |
| Beispiel 46 | FeSO ₄ | 1,5 | 13,3 | 1,5 | N ₂ | 47 | 5 |

FORTSETZUNG TABELLE 12

| Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen | | | | | |
|---|-------------------|---|--|-----|-----------------------------|
| | Kobaltverbindung | | Temperatur (°C) | pH | Belüftungs- rate (l/min) |
| | Art | Zugegebene Menge (Co/Fe in der Kristallkeim- reaktion) (Atom-%) | Zugabezeit nach Beginn der Alterung (min) | | |
| Beispiel 41 | CoSO ₄ | 5,5 (3,67)* | 100 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 42 | CoSO ₄ | 5,5 (3,67)* | 110 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 43 | CoSO ₄ | 5,5 (3,67)* | 130 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 44 | CoSO ₄ | 9,0 (4,5)* | 110 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 45 | CoSO ₄ | 9,0 (6,0)* | 180 | 9,5 | 70 |
| Beispiel 46 | CoSO ₄ | 12,0 (8,0)* | 240 | 9,5 | 70 |

* Co/Gesamt-Fe in der Kristallkeimherstellung und Wachstumsreaktion (Atom-%)

TABELLE 13

| Eigenschaften der Goethitkristallkeime | | | | | | |
|--|-----------------|-------|---|-----------------------|--|---|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (μm) | Seitenver- hältnis | Spezifische BET-Oberflä- che (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/ Gesamt-Fe in den Kristallkeimen) (Atom-%) |
| Beispiel 41 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,5 | 75,6 | 5,6 |
| Beispiel 42 | Goethitpartikel | Nadel | 0,32 | 13,6 | 77,5 | 5,5 |
| Beispiel 43 | Goethitpartikel | Nadel | 0,30 | 12,1 | 82,6 | 5,5 |
| Beispiel 44 | Goethitpartikel | Nadel | 0,25 | 12,5 | 90,1 | 9,0 |
| Beispiel 45 | Goethitpartikel | Nadel | 0,21 | 10,6 | 105,3 | 8,9 |
| Beispiel 46 | Goethitpartikel | Nadel | 0,16 | 10,0 | 145,1 | 11,9 |

TABELLE 14

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | | | |
|--|---------------------------------|----------------------|------|-------------------------------|----------------------|------|--|
| Wässrige Alkalilösungsmischung | | | | | | | |
| Wässrige Alkalicarbonatlösung | | | | Wässrige Alkalihydroxidlösung | | | Alkaliverhältnis NaOH/Gesamtalkali (mol-%) |
| Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Art | Konzentration (mol/l) | Verwendete Menge (l) | | |
| Beispiel 41 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3 | 2 | 33,3 |
| Beispiel 42 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3 | 2,67 | 40,0 |
| Beispiel 43 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3 | 2 | 33,3 |
| Beispiel 44 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 3,7 | NaOH | 3 | 2 | 33,3 |
| Beispiel 45 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3 | 2 | 33,3 |
| Beispiel 46 | Na ₂ CO ₃ | 6,5 | 1,85 | NaOH | 3 | 2 | 33,3 |

FORTSETZUNG TABELLE 14

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | | | |
|--|----------------------------|-------------------------|---------------------------------|--|---------------------|--|--|
| Wässrige Eisen(II)salzlösung | | | | | Aluminiumverbindung | | |
| Art | Konzentra- tion (mol/l) | Verwendete Menge (l) | Gesamt- Fe-Anteil (mol-%) | Äquivalent- verhältnis (Gesamtalka- li/Fe ²⁺) | Art | Zugegebene Menge (Al/ Gesamt-Fe) | Anwesenheit oder Abwe- senheit von Co-Ionen bei der Zugabe |
| Beispiel 41 | 1,5 | 6,66 | 33,3 | 1,5 | Natriumaluminat | 5,0 | Abwesend |
| Beispiel 42 | 1,5 | 6,66 | 33,3 | 1,6 | Natriumaluminat | 5,0 | Abwesend |
| Beispiel 43 | 1,5 | 6,66 | 33,3 | 1,5 | Aluminiumsulfat | 6,0 | Abwesend |
| Beispiel 44 | 1,5 | 13,3 | 50,0 | 1,5 | Natriumaluminat | 6,0 | Abwesend |
| Beispiel 45 | 1,5 | 6,66 | 33,3 | 1,5 | Natriumaluminat | 7,0 | Abwesend |
| Beispiel 46 | 1,5 | 6,66 | 33,3 | 1,5 | Aluminiumsulfat | 6,0 | Abwesend |

FORTSETZUNG TABELLE 14

| Wachstumsreaktion der nadelförmigen Goethitkristallkeime | | | | | |
|--|---------------------|--|------------------|-----------------|-----|
| | Seltenerdverbindung | | Zeit der Zugabe* | Temperatur (°C) | pH |
| | Art | Zugegebene Menge (Ln/Gesamt-Fe) (Atom-%) | | | |
| Beispiel 41 | Neodymnitrat | 1,5 | A | 47 | 9,5 |
| Beispiel 42 | Neodymnitrat | 1,5 | A | 47 | 9,5 |
| Beispiel 43 | Neodymnitrat | 3,0 | A | 47 | 9,5 |
| Beispiel 44 | Neodymnitrat | 3,0 | B | 50 | 9,5 |
| Beispiel 45 | Neodymnitrat | 4,0 | B | 47 | 9,5 |
| Beispiel 46 | Neodymnitrat | 6,0 | C | 47 | 9,5 |

*) Zeitpunkt der Zugabe der Aluminiumverbindung und Seltenerdverbindung.

A: Zugabe zu der wässrigen Suspension nach der Herstellung der Goethitkristallkeime

B: Zugabe zu der gemischten Alkalilösung in der Wachstumsreaktion

C: Zugabe zu der wässrigen Eisen(II)salzlösung in den Kristallkeimen

TABELLE 15

| Eigenschaften der Goethitpartikel | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|-------|--|----------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| | Art | Form | Mittlerer Hauptach- sendurch- messer (μm) | Seiten- verhält- nis | Spezifi- sche BET- Oberfläche (m^2/g) | Co-Gehalt (Co/Fe) (Atom-%) | Al-Gehalt (Al/Fe) (Atom-%) | Seltenerd- metallge- halt (Ln/ Gesamt-Fe) (Atom-%) | Parti- kelgrö- ßenver- teilung |
| Beispiel 41 | Goethit- partikel | Nadel | 0,33 | 13,8 | 101,7 | 3,6 | 5,0 | 1,6 | 0,22 |
| Beispiel 42 | Goethit- partikel | Nadel | 0,32 | 13,9 | 100,3 | 3,7 | 5,1 | 1,5 | 0,22 |
| Beispiel 43 | Goethit- partikel | Nadel | 0,30 | 12,0 | 108,6 | 3,6 | 5,9 | 2,9 | 0,22 |
| Beispiel 44 | Goethit- partikel | Nadel | 0,25 | 12,8 | 124,6 | 4,6 | 5,9 | 3,1 | 0,20 |
| Beispiel 45 | Goethit- partikel | Nadel | 0,22 | 11,2 | 133,4 | 6,0 | 7,0 | 4,0 | 0,17 |
| Beispiel 46 | Goethit- partikel | Nadel | 0,17 | 10,3 | 161,2 | 8,1 | 5,9 | 6,1 | 0,16 |

TABELLE 16

| Herstellung von Hämatitpartikeln | | | | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|------------|
| Anti-Sintermittel | | | | Wärmebehandlung | | |
| Seltenerdverbindung (Ln) | | Aluminiumverbindung (Al) | | | Temperatur (°C) | Atmosphäre |
| Art | Zugegebene Menge Ln/Fe (Atom-%) | Art | Zugegebene Menge Al/Fe (Atom-%) | | | |
| Beispiel 47 | Neodymnitrat | 1,0 | --- | --- | 790 | Luft |
| Beispiel 48 | --- | --- | --- | Aluminiumnitrat | 790 | Luft |
| Beispiel 49 | --- | --- | --- | --- | 770 | Luft |
| Beispiel 50 | --- | --- | --- | Aluminiumnitrat | 750 | Luft |
| Beispiel 51 | Neodymnitrat | 2,5 | --- | Aluminiumnitrat | 730 | Luft |
| Beispiel 52 | Neodymnitrat | 6,0 | --- | Aluminiumnitrat | 700 | Luft |

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

FORTSETZUNG TABELLE 16

| Eigenschaften der Hämatitpartikel | | | | | |
|-----------------------------------|--------|--|----------------------------|--|--|
| Herstellung der Hämatitpartikel | | | | | |
| Art | Form | Mittlerer Hauptach- sendurch- messer (µm) | Seiten- verhält- nis | Spezifische BET- Oberfläche (m ² /g) | Co-Gehalt (Co/Gesamt-Fe in den Kristall- keimen) (Atom-%) |
| Beispiel 47 | Nadeln | 0,30 | 13,0 | 34,1 | 3,6 |
| Beispiel 48 | Nadeln | 0,30 | 13,0 | 39,3 | 3,6 |
| Beispiel 49 | Nadeln | 0,28 | 11,3 | 35,2 | 3,5 |
| Beispiel 50 | Nadeln | 0,22 | 12,0 | 40,3 | 4,5 |
| Beispiel 51 | Nadeln | 0,20 | 10,5 | 61,3 | 6,0 |
| Beispiel 52 | Nadeln | 0,15 | 10,0 | 70,6 | 8,1 |

FORTSETZUNG TABELLE 16

| | Eigenschaften der Hämatitpartikel | | | |
|-------------|-----------------------------------|--|--|------------------------------------|
| | Al-Gehalt Al/Fe (Atom-%) | Seltenerd- elementge- halt Ln/Fe (Atom-%) | Röntgenkristallitdurchmesser D ₁₀₄ (nm), D ₁₁₀ (nm) D ₁₀₄ /D ₁₁₀ | Partikel- größen- verteilung |
| Beispiel 47 | 5,1 | 2,5 | 147, 270 0,54 | 0,26 |
| Beispiel 48 | 9,1 | 1,6 | 152, 276 0,55 | 0,26 |
| Beispiel 49 | 5,9 | 3,0 | 144, 280 0,54 | 0,26 |
| Beispiel 50 | 8,9 | 3,0 | 125, 240 0,52 | 0,24 |
| Beispiel 51 | 10,0 | 6,4 | 84, 210 0,40 | 0,21 |
| Beispiel 52 | 9,0 | 11,8 | 45, 205 0,22 | 0,20 |

TABELLE 17

| | Reduktionsbehandlung | | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | |
|-------------|----------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|--|--|
| | Temperatur (°C) | Wasserstoff- flussrate (ℓ/min) | Mittlerer Hauptachsen- durchmesser (µm) | Seiten- verhältnis | Spezifische BET-Ober- fläche (m ² /g) | Röntgen- kristallit- durchmesser D ₁₁₀ |
| Beispiel 53 | 500 | 35 | 0,19 | 11,0 | 39,2 | 15,8 |
| Beispiel 54 | 500 | 35 | 0,19 | 10,5 | 44,4 | 16,3 |
| Beispiel 55 | 500 | 35 | 0,17 | 10,0 | 51,3 | 18,6 |
| Beispiel 56 | 500 | 35 | 0,14 | 9,5 | 51,8 | 16,2 |
| Beispiel 57 | 450 | 35 | 0,11 | 9,0 | 59,7 | 12,4 |
| Beispiel 58 | 450 | 35 | 0,09 | 9,0 | 61,4 | 11,9 |

FORTSETZUNG TABELLE 17

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | | | | | |
|-------------|--|---------------------------------------|---|--------------------------|--|------------------------------------|
| | Co-Gehalt Co/Gesamt-Fe (Atom-%) | Al-Gehalt Al/Gesamt-Fe (Atom-%) | Seltenerd- elementgehalt Ln/Gesamt-Fe (Atom-%) | Koerzitiv- kraft (Oe) | Sättigungs- magnetisierung (emu/g) | Partikel- größen- verteilung |
| Beispiel 53 | 3,7 | 5,0 | 2,5 | 1690 | 155,5 | 0,27 |
| Beispiel 54 | 3,5 | 9,0 | 1,5 | 1580 | 153,7 | 0,27 |
| Beispiel 55 | 3,4 | 5,9 | 2,9 | 1750 | 154,2 | 0,27 |
| Beispiel 56 | 4,4 | 9,0 | 3,0 | 1830 | 152,3 | 0,25 |
| Beispiel 57 | 6,0 | 10,1 | 6,5 | 1930 | 145,3 | 0,22 |
| Beispiel 58 | 8,0 | 8,9 | 11,9 | 1950 | 130,0 | 0,22 |

FORTSETZUNG TABELLE 17

| | Eigenschaften der magnetischen Eisenlegierungspartikel | Folieneigenschaften | | | |
|-------------|--|------------------------------------|---------------------|----------------------|----------|
| | | Rechteckigkeit σ_r/σ_b | Koerzitivkraft (Oe) | Rechteckigkeit Br/Bm | S. F. D. |
| Beispiel 53 | 0,505 | 1620 | 0,864 | 0,442 | |
| Beispiel 54 | 0,501 | 1500 | 0,858 | 0,452 | |
| Beispiel 55 | 0,506 | 1700 | 0,865 | 0,436 | |
| Beispiel 56 | 0,512 | 1800 | 0,860 | 0,440 | |
| Beispiel 57 | 0,517 | 1910 | 0,876 | 0,405 | |
| Beispiel 58 | 0,520 | 1940 | 0,880 | 0,400 | |

Patentansprüche

1. Nadelförmige Goethitpartikel, umfassend:

einen Goethitkristallkeim, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, und eine Goethitoberflächenschicht, enthaltend 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln,

wobei die Goethitpartikel einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm haben.

2. Nadelförmige Goethitpartikel gemäß Anspruch 1 mit einer äußeren Oberflächenschicht auf der Goethitoberflächenschicht, welche ein Seltenerdelement in einer Menge von 0,5 bis 15 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, enthält.

3. Nadelförmige Goethitpartikel gemäß Anspruch 1, bei denen die Goethitoberflächenschicht 0,5 bis 10

Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, enthält.

4. Nadelförmige Hämatitpartikel mit einem mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm und einem Verhältnis D_{104}/D_{110} einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65.

5. Nadelförmige Hämatitpartikel mit einem mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm, umfassend einen Hämatitkeim, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, und eine Hämatitoberflächenschicht, enthaltend 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln.

6. Nadelförmige Hämatitpartikel gemäß Anspruch 5 mit einer äußeren Oberflächenschicht, umfassend ein Seltenerdelement in einer Menge von 0,5 bis 15 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, auf der Hämatitoberflächenschicht.

7. Nadelförmige Hämatitpartikel gemäß Anspruch 5, in denen die Hämatitoberflächenschicht 0,5 bis 10 Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, enthält.

8. Nadelförmige Hämatitpartikel gemäß Anspruch 5 mit einem Verhältnis D_{104}/D_{110} einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65.

9. Nadelförmige Hämatitpartikel, umfassend:

einen Hämatitkristallkeim, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln,

eine Hämatitoberflächenschicht, enthaltend 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, und

eine äußere Oberflächenschicht, umfassend ein Seltenerdelement in einer Menge von 0,5 bis 15 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, wobei die Hämatitpartikel einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm und ein Verhältnis D_{104}/D_{110} einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 aufweisen.

10. Nadelförmige Hämatitpartikel, umfassend:

einen Hämatitkristallkeim, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, und

eine Hämatitoberflächenschicht, enthaltend 0,5 bis 10 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln, und 0,5 bis 15 Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Hämatitpartikeln;

wobei die Hämatitpartikel einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 1,0 µm und ein Verhältnis D_{104}/D_{110} einer Röntgenkristallitgröße von 0,20 bis 0,65 haben.

11. Nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel, enthaltend 0,5 bis 25 Atom-% Co, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, und 0,5 bis 15 Atom-% Al, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln, welche einen mittleren Hauptachsendurchmesser von 0,05 bis 0,5 µm haben.

12. Nadelförmige magnetische Eisenlegierungspartikel gemäß Anspruch 11, enthaltend 0,5 bis 15 Atom-% eines Seltenerdelements, bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln.

13. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln mit den folgenden Schritten:

Altern einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und erhalten wird durch Umsetzung einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung, in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre; Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer Eisensalzlösung und einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu dieser wäßrigen Suspension mit den erwähnten Kristallkeimen; und

Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension, um Goethit auf den Partikeloberflächen dieser nadelförmigen Goethitkristallkeime wachsen zu lassen;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor dem Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

wobei im Prozeß der Züchtung (Wachstum) des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Goethitpartikeln gemäß Anspruch 13, wobei außerdem im Prozeß des Wachstums des Goethits eine Seltenerdelementverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und dem eisenhaltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder zu der wäßrigen Suspension im Verlauf des Wachstums dieses Goethits zugegeben wird, so daß der Gehalt des Seltenerdelements

0,5 bis 10 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln mit den folgenden Schritten:

Altern einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und erhalten wird durch Umsetzung einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre; Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer Eisensalzlösung und einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu der wäßrigen Suspension mit diesen Kristallkeimen; und Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension, um Goethit auf den Partikeloberflächen dieser nadelförmigen Goethitkristallkeime wachsen zu lassen;

Zugabe einer Verbindung eines Seltenerdelements als Anti-Sintermittel zur Behandlung der Oberflächen der nadelförmigen Goethitpartikel, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 15 Atom-%, berechnet als das Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe der nadelförmigen Hämatitpartikel beträgt; und Dehydratisierung der nadelförmigen Goethitpartikel bei einer Temperatur von 400 bis 850°C zum Erhalt von nadelförmigen Hämatitpartikeln;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor dem Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

wobei im Prozeß der Züchtung (Wachstum) des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen Hämatitpartikeln gemäß Anspruch 15, wobei im Prozeß des Wachstums des Goethits eine Seltenerdelementverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und dem eisenhaltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion oder zu der wäßrigen Suspension im Verlauf des Wachstums dieses Goethits zugegeben wird, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 10 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

17. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln mit den folgenden Schritten:

Altern einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und erhalten wird durch Umsetzung einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre; Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer Eisensalzlösung und einer wäßrigen Alkalimischlösung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu der wäßrigen Suspension mit diesen Kristallkeimen; und Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension, um Goethit auf den Partikeloberflächen dieser nadelförmigen Goethitkristallkeime wachsen zu lassen;

Behandlung der erhaltenen nadelförmigen Goethitpartikel mit einem Anti-Sintermittel;

Erhitzen der nadelförmigen Goethitpartikel auf eine Temperatur von 400 bis 850°C; und

Wärmebehandlung der nadelförmigen Hämatitpartikel in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400 bis 600°C zum Erhalt von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor dem Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

wobei im Prozeß der Züchtung (Wachstum) des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

18. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln gemäß Anspruch 17, wobei im Prozeß des Wachstums des Goethits eine Seltenerdelementverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension mit den nadelförmigen Kristallkeimen und dem eisenhaltigen Niederschlag vor Beginn der Oxidationsreaktion oder zu der wäßrigen Suspension im Verlauf des Wachstums dieses Goethits zugegeben wird, so daß der Gehalt des Seltener-

erdelements 0,5 bis 10 Atom-%, berechnet als Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

19. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln mit den folgenden Schritten:

Altern einer wäßrigen Suspension, die einen Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält und erhalten wird durch Umsetzung einer wäßrigen Alkalimischlung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung mit einer Eisensalzlösung in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre; Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension zur Herstellung von nadelförmigen Goethitkristallkeimen;

Zugabe einer Eisensalzlösung und einer wäßrigen Alkalimischlung aus einer wäßrigen Alkalicarbonatlösung und einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung zu dieser wäßrigen Suspension mit diesen Kristallkeimen; und

Einleiten eines Sauerstoff enthaltenden Gases in diese wäßrige Suspension, um Goethit auf den Partikeloberflächen dieser nadelförmigen Goethitkristallkeime wachsen zu lassen;

Zugabe einer Verbindung eines Seltenerdelements, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 15 Atom-%, berechnet als das Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln beträgt, als Anti-Sintermittel zur Behandlung der Oberflächen der nadelförmigen Goethitpartikel;

Dehydratisierung der nadelförmigen Goethitpartikel bei einer Temperatur von 400 bis 850°C; und Hitzebehandlung der erhaltenen nadelförmigen Hämatitpartikel in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400 bis 600°C zum Erhalt von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln;

wobei im Verfahren zur Herstellung der Kristallkeime eine Kobaltverbindung zu der zweiwertigen Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, der wäßrigen Suspension, die den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, im Verlauf der Alterung, d. h. vor dem Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Herstellung der Goethitkristallkeime zugegeben wird, so daß der Co-Gehalt 0,5 bis 25 Atom-% (berechnet als Co), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt; und

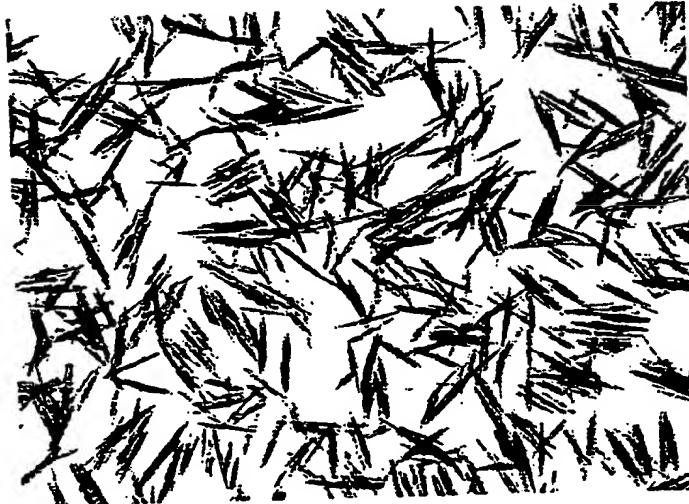
wobei im Prozeß der Züchtung (Wachstum) des Goethits eine Aluminiumverbindung zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Niederschlag mit dem zweiwertigen Eisen enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder der wäßrigen Suspension im Verlauf der Züchtung des Goethits zugegeben wird, so daß der Al-Gehalt 0,5 bis 15 Atom-% (berechnet als Al), bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln, beträgt.

20. Verfahren zur Herstellung von nadelförmigen magnetischen Eisenlegierungspartikeln gemäß Anspruch 19, wobei im Prozeß des Wachstums des Goethits außerdem eine Verbindung eines Seltenerdelements zu einer der zugegebenen wäßrigen Alkalilösungen, der Eisensalzlösung, der wäßrigen Suspension, die die nadelförmigen Kristallkeime und den Eisen(II)-haltigen Niederschlag enthält, vor Beginn der Oxidationsreaktion, oder zu der wäßrigen Suspension im Verlauf des Wachstums des Goethits zugegeben wird, so daß der Gehalt des Seltenerdelements 0,5 bis 10 Atom-%, berechnet als das Seltenerdelement und bezogen auf das Gesamt-Fe in den nadelförmigen Goethitpartikeln beträgt.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG.1



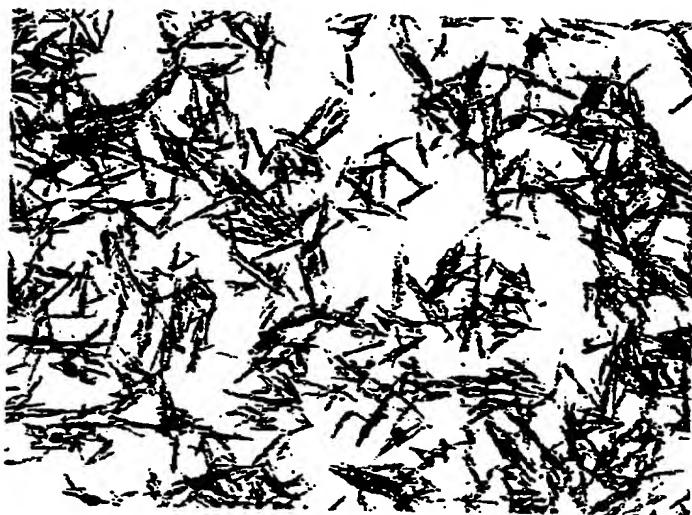
($\times 30000$)

FIG.2



($\times 30000$)

FIG.3



(×30000)

FIG.4



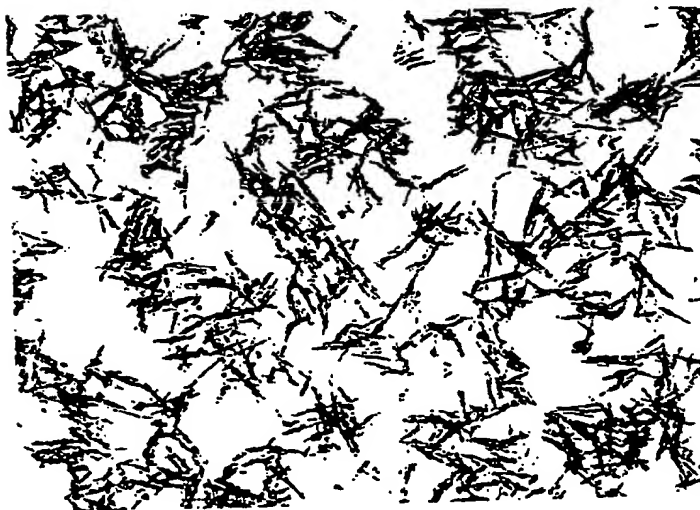
(×30000)

FIG.5



(×30000)

FIG.6



(×30000)

FIG.7



(× 30000)

FIG.8



(× 30000)

FIG.9



(× 30000)

FIG.10



(× 30000)

FIG.11

